

U. of ILL. LIBRARY
MAR 23 1966
CHICAGO CIRCLE

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

FORTGEFÜHRT VON
K. F. BONHOEFFER

NEUE FOLGE
UNTER MITWIRKUNG VON

H. DE BOER-Geleen, H. BRAUNE-Hannover, G. CHAUDRON-Paris, J. A. CHRISTIANSEN-Kopen-
hagen, ST. CLAEISSON-Uppsala, H. CORDES-Braunschweig, E. CREMER-Innsbruck, K. CRUSE-Clausthal,
EGGERT-Zürich, H. EYRING-Salt Lake City, U. FRANCK-Aachen, W. GROTH-Bonn, P. GÜNTHER-
Karlsruhe, P. HARTECK-Troy, N.Y., H. HARTMANN-Frankfurt am Main, O. HASSEL-Blindern, Oslo,
HAUFFE-Göttingen, K. F. HERZFELD-Washington, D. C., J. HORIUTI-Sapporo, W. JOST-
Göttingen, G. B. KISTIAKOWSKY-Cambridge, Mass., A. KNAPPWOST-Hamburg, G. KORTÜM-Tübingen,
KRATKY-Graz, H. KUHN-Marburg, E. LANGE-Erlangen, M. MAGAT-Paris, H. MARK-Brooklyn, N.Y.,
MARTIN-Kiel, R. MECKE-Freiburg, G. NATTA-Milano, K. NEUMANN-Gießen, R. G. W. NORRISH-
Cambridge, L. ONSAGER-New Haven, Conn., S. R. PALIT-Calcutta, L. PAULING-Pasadena, Cal.,
PRIGOGINE-Brüssel, G. SARTORI-Triest, K. SCHÄFER-Heidelberg, G. SCHEIBE-München, N. G.
SCHMAHL-Saarbrücken, G. V. SCHULZ-Mainz, H. STAUDE-Frankfurt am Main, I. N. STRANSKI-Berlin,
SUHRMANN-Hannover, Z. G. SZABO-Szeged, H. S. TAYLOR-Princeton, N. J., E. J. W. VERWEY-Eind-
hoven, C. WAGNER-Göttingen, H. WITTE-Darmstadt

HERAUSGEGEBEN VON
G. BRIEGLEB, TH. FÖRSTER, G. SCHMID, G.-M. SCHWAB, E. WICKE



47. BAND

HEFT 5/6

DEZEMBER 1965

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
FRANKFURT AM MAIN

Bemerkungen für die Autoren

Als Manuskript können nur Originalarbeiten angenommen werden, die nicht bereits an anderer Stelle veröffentlicht sind oder veröffentlicht werden sollen. Der Umfang des Textes soll bei doppeltem Zeilenabstand 20 Schreibmaschinenseiten nicht überschreiten, und der zusätzliche Platzbedarf für Abbildungen, Tabellen und Literaturzitate soll sich in angemessenen Grenzen halten. Überschreitungen des angegebenen Umfangs führen zu erheblichen Verzögerungen im Abdruck. Manuskripte geeigneten Inhalts können, wenn ihr Umfang einschließlich Abbildungen und Tabellen 3 Druckseiten nicht überschreitet, als kurze Mitteilungen außerhalb der Reihenfolge rascher veröffentlicht werden.

Die Ergebnisse sind entweder in Form von Tabellen oder in Diagrammen zu bringen. Wiedergabe auf beide Weisen ist nur in besonders begründeten Fällen möglich. Die Literaturzitate sollen im Text fortlaufend numeriert werden und werden jeweils auf den betreffenden Seiten als Fußnoten gebracht. Die Manuskripte sollen druckfertig auf einseitig beschriebenen und numerierten Blättern eingereicht, Zeichnungen für etwaige, möglichst einfach zu haltende Abbildungen auf besonderen Blättern beigelegt werden. Sämtliche Beschriftungen sind mit weichem Bleistift einzutragen, da die Schrift vom Zeichner des Verlages ausgeführt wird. Die Unterschriften zu den Abbildungen sind auf einem zusätzlichen Blatt beizufügen. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in Ausnahmefällen und nach Vereinbarung mit der Redaktion gebracht werden. Arbeiten, die nicht als kurze Mitteilungen erscheinen, soll eine kurze Zusammenfassung vorangestellt werden, die den wesentlichen Inhalt wiedergibt. Autoren fremdsprachiger Veröffentlichungen wird empfohlen, diese Zusammenfassung auch in deutscher Sprache beizufügen; dies erleichtert eine sachgemäße Berichterstattung in den deutschen Referateorganen.

Wir bitten, bei den Korrekturen Rechtschreibung, Interpunktion und Zeitschriftenabkürzungen nicht zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften vereinbarten Regeln einzuhalten. Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10 % der Satzkosten übernommen werden und die Autoren mit weiteren Kosten belastet werden müssen. Anstelle eines Honorars liefern wir 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Sonderdrucke gegen Erstattung der Kosten, deren Höhe der Verlag auf Wunsch vorher mitteilt.

Manuskripte erbeten an:

Prof. Dr. G. Briegleb, 87 Würzburg, Marcusstraße 9/11,
Institut für physikalische Chemie der Universität

Prof. Dr. Th. Förster, 7 Stuttgart N, Wiederholdstraße 15,
Laboratorium für Physik. Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule

Prof. Dr. G. Schmid, 5 Köln, Severinswall 34,
Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität

Prof. Dr. G.-M. Schwab, 8 München 2, Sophienstraße 11,
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität

Prof. Dr. E. Wicke, 44 Münster, Schloßplatz 4
Institut für Physikalische Chemie der Universität

Akademische Verlagsgesellschaft, 6 Frankfurt am Main, Cronstettenstraße 6a

Bandpreis DM 50,—

Ermäßigter Bandpreis für private Bezieher DM 40,—

Radiolyse wäßriger Hexacyanoferrat-Lösungen

Von

HASSO MOHRMANN und FRIEDRICH WILHELM FROBEN

Physiologisch-chemisches Institut der Universität Göttingen
Strahlenbiochemisches Laboratorium

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 6. August 1965)

Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf das Redoxsystem Hexacyanoferrat(II)/Hexacyanoferrat(III) in saurer, neutraler und alkalischer Lösung wird während der Exposition kontinuierlich gemessen und mit Hilfe von Reaktionsgleichungen diskutiert. Die benutzte Meßanordnung gestattet es insbesondere, in saurer Lösung bei Methanolzusatz Oxydation und Reduktion an derselben Probe und in alkalischer Lösung ohne Zusatz Oxydation zu beobachten. Ferner ermöglicht sie es, einen erwarteten Einfluß der Dosisleistung auf die Ausbeute in alkalischer Lösung bei Gegenwart von N_2O zu messen. Aus den Meßergebnissen können einige Quotienten von Reaktionskonstanten erschlossen werden: $k(OH + CH_3OH)/k(OH + Fe(CN)_6^{4-}) = 2,7 \cdot 10^{-3}$ und $k(CH_2OH + O_2)/k(CH_2OH + Fe(CN)_6^{3-}) = 1$ bei $pH = 0,4$; $k(e^- + CH_3OH)/k(e^- + Fe(CN)_6^{3-}) = 1,2 \cdot 10^{-3}$ und $k(CH_2OH + O_2)/k(CH_2OH + Fe(CN)_6^{3-}) = 5,7 \cdot 10^{-2}$ bei $pH = 7$; $k(e^- + O_2)/k(e^- + Fe(CN)_6^{3-}) = 1$ bei $pH = 14$.

Durch kontinuierliche Messung der Röntgenstrahlenwirkung auf wäßrige Lösungen ist es möglich, einzelne Reaktionsschritte komplizierter Redoxreaktionen voneinander zu trennen, während bei nachträglicher Analyse der Produkte nur der Gesamtumsatz bestimmt werden kann. Deshalb wurde eine Meßanordnung aufgebaut, die es gestattet, während der Bestrahlung die Konzentrationsänderung eines Indikators photometrisch zu registrieren. Da Hexacyanoferrat bei allen pH -Werten gut löslich ist und bei Bestrahlung sowohl Oxydation als auch Reduktion auftritt, ist dieses Redoxsystem besonders interessant. Die Richtung der strahlenchemischen Reaktion ist eine Frage des Konzentrationsverhältnisses der Redoxpartner. Durch Zusatz des Elektronenfängers N_2O werden reduzierende Radikale in oxydierende umgewandelt. Der OH -Radikalfänger Methanol wirkt umgekehrt.

Experimentelles

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus der Beleuchtungseinheit, der Röntgenröhre, der Küvette mit thermostatisierbarem Küvettenhalter, dem Monochromator und der photoelektronischen Registrierung. Eine eingehendere Beschreibung des Gerätes und seiner Arbeitsweise ist an anderer Stelle veröffentlicht¹. Die Lösung befindet sich in einer 1 cm-Quarküvette. In einer bestimmten Tiefe unter der Oberfläche wird während der Bestrahlung mit 50 kV und 25 mA die Konzentrationsänderung von $Fe(CN)_6^{3-}$ (Ferryanid) bei 418 nm gemessen. Die Zeit der Messungen ist durch die nach etwa 4 Minuten in der Küvette einsetzenden Strömungen begrenzt. Die Oxydationsversuche werden mit luftgesättigten Lösungen von 10^{-2} m $K_4Fe(CN)_6$, die Reduktionsversuche mit $5 \cdot 10^{-4}$ m $K_3Fe(CN)_6$ durchgeführt. Die Konzentration von O_2 bei Luftsättigung beträgt etwa $2 \cdot 10^{-4}$ m, die von N_2O $2 \cdot 10^{-2}$, von Methanol 1 m. Die Lösungen sind mit 0,8 n H_2SO_4 , Wasser oder 1 n $NaOH$ angesetzt.

Ergebnisse

In Tab. 1 sind die G -Werte der Bildung von Hexacyanoferrat(III) zusammengestellt, die in den verschiedenen Lösungen bei den pH -Werten 0,4; 7 und 14 gemessen werden. Sie sind aus dem Vergleich mit Bestrahlungen luftgesättigter Eisensulfatlösungen mit $G(Fe^{3+}) = 15,5$ ermittelt worden.

Tabelle 1

Lösung/ pH -Wert	0,4	7	14
10^{-2} m $Fe(CN)_6^{4-}$ G_A	5,0	4,5	2,7
$Fe(CN)_6^{4-}$ G_E	(3,1)	1,1	(0,5)
$Fe(CN)_6^{4-}$ mit N_2O	7,7*	7,1	5,9
$Fe(CN)_6^{4-}$ mit Methanol	4,7*	0	0
$5 \cdot 10^{-4}$ m $Fe(CN)_6^{3-}$	—	—	— 4,2
$5 \cdot 10^{-4}$ m $Fe(CN)_6^{3-}$ mit Methanol	— 6,9	— 3,0	— 6,7

* kennzeichnet kurzzeitige Anfangswerte, G_A = konstanter Anfangswert, G_E = konstanter Endwert.

Die G -Werte der Tab. 1 werden durch die Kurven der Abb. 1 und 2 veranschaulicht. Abb. 1 zeigt die zeitliche Konzentrationsänderung von Ferryanid in zusatzfreien Lösungen und mit N_2O , Abb. 2 in Lösungen mit Methanol.

¹ H. MOHRMANN und F. W. FROBEN, Z. Biophysik, im Druck.

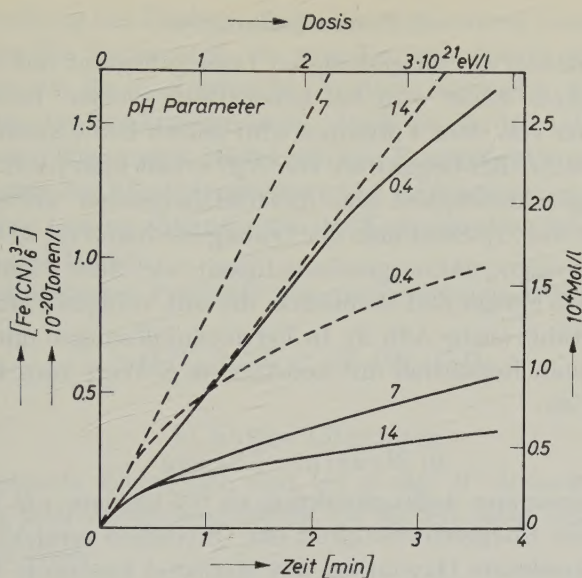


Abb. 1. Zeitliche Konzentrationsänderung von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ bei verschiedenen pH -Werten. Anfangs luftgesättigte Lösungen von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, gebrochene Linien bei Zusatz von N_2O , Strahlung 50 kV

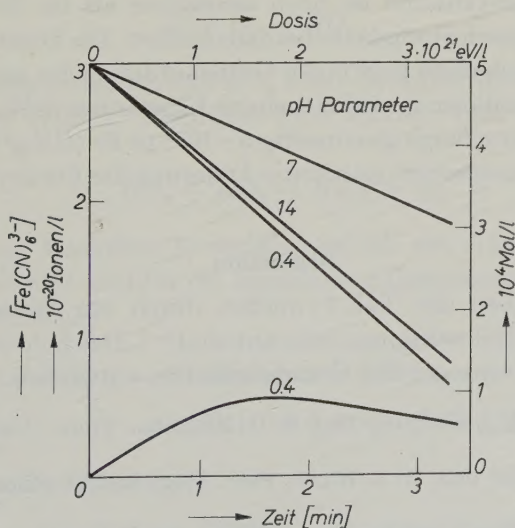


Abb. 2. Zeitliche Konzentrationsänderung von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ bei verschiedenen pH -Werten. Oben $5 \cdot 10^{-4}$ m $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit 1 m Methanol, unten 10^{-2} m $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit 1 m Methanol, Strahlung 50 kV

a) Saure Lösungen

Die Oxydation der luftgesättigten Lösung beginnt mit konstanter Geschwindigkeit. Diese wird bei hoher Dosis kleiner. Innerhalb der Versuchsdauer von etwa 4 Minuten wird jedoch keine konstante Endsteigung erreicht. Bei Gegenwart von N_2O erhält man nach vergrößerter Anfangsgeschwindigkeit eine dauernd langsamer werdende Oxydation (siehe Abb. 1). Setzt man der Lösung Methanol zu, so erhält man dieselbe Anfangsoxydationsgeschwindigkeit wie ohne Zusatz. Jedoch überwiegt nach einiger Zeit Reduktion, die zum völligen Verbrauch von Ferricyanid führt (siehe Abb. 2). In Ferricyanidlösungen mit Methanol beobachtet man Reduktion mit konstantem G -Wert vom Beginn der Bestrahlung an.

b) Neutrale Lösung

Nach langsamerer Anfangsreaktion als bei kleinem pH -Wert wird eine konstante Endgeschwindigkeit der Oxydation erreicht. Mit N_2O erhält man konstante Oxydation, mit Methanol konstante Reduktion vom Beginn der Bestrahlung an. Ferrocyanidlösung zeigt mit Methanol keine Oxydation.

c) Alkalische Lösung

Die Anfangsoxydation ist noch schwächer als im Neutralen, die konstante Endgeschwindigkeit ebenfalls kleiner. Die konstante Reduktion bei Methanolzusatz liegt in der Größenordnung der sauren Lösung. Reine Ferricyanidlösung wird mit einem konstanten G -Wert reduziert. Enthält die Natronlauge gleichzeitig $5 \cdot 10^{-4}$ m $Fe(CN)_6^{3-}$ und 10^{-2} m $Fe(CN)_6^{4-}$, so beobachtet man keine Änderung der Ferricyanidkonzentration.

Diskussion

Die Ergebnisse der Tab. 1 werden durch ein Reaktionsschema erklärt, dessen Teilreaktionen bekannt sind²⁻⁷. Das Schema wurde zur Deutung von Messungen des Gesamtumsatzes entwickelt. Daß es auch

² G. E. ADAMS, J. W. BOAG und B. D. MICHAEL, Trans. Faraday Soc. **61** (1965) 492.

³ F. S. DANTON und W. S. WATT, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **275** (1963) 447.

⁴ E. HAYON, Trans. Faraday Soc. **61** (1965) 734.

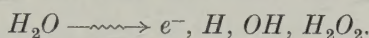
⁵ G. HUGHES und C. WILLIS, J. chem. Soc. [London] **946** (1962) 4848.

⁶ G. HUGHES und C. WILLIS, Discuss. Faraday Soc. **36** (1963) 223.

⁷ E. MASRI und M. HAISSINSKY, J. Chim. physique **60** (1963) 397.

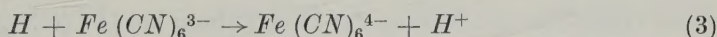
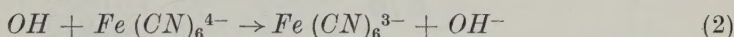
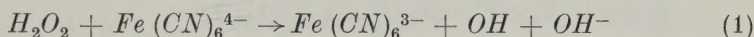
zur Beschreibung der Bruttoreaktion bei momentaner Konzentrationsbestimmung des Ferricyanid, die zum Teil quantitativ andere Ergebnisse liefert als die nachträgliche Analyse, ausreicht, bedeutet eine Bestätigung des Reaktionsmodells. Auch die in der Literatur nicht beschriebenen Messungen, Reduktion von Ferricyanid in neutraler und saurer Lösung bei Alkoholgegenwart und Oxydation von Ferrocyanid in alkalischer Lösung abhängig von der Konzentration des Ferricyanid, bestätigen das Modell.

Die betrachteten Produkte der radiolytischen Wasserzersetzung sind

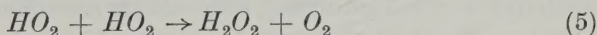


a) Saure Lösungen

Hydratisierte Elektronen sind bei großer H^+ -Ionenkonzentration vollständig in H -Atome konvertiert. Es bleiben daher Reaktionen von H , OH und H_2O_2 .



Es wird angenommen, daß HO_2 nicht direkt oxydiert, wie auch von HUGHES und WILLIS⁵ diskutiert wird, sondern erst über die Folge-reaktion



wirksam wird. Reaktion (5) verläuft jedoch mit relativ kleiner Geschwindigkeit und wird für die momentane Umsetzung vernachlässigt. Es ergibt sich daher

$$G[Fe(CN)_6^{3-}] = 2G(H_2O_2) + G(OH) - G(H)/(1 + k_4[O_2]/k_3[Fe(CN)_6^{3-}]) \quad (6)$$

Gl.(6) hat die Grenzwerte

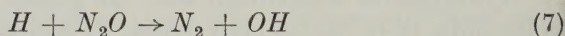
$$G_A = 2G(H_2O_2) + G(OH) \quad [O_2] \gg [Fe(CN)_6^{3-}] \quad (6a)$$

und

$$G_E = 2G(H_2O_2) + G(OH) - G(H) \quad [O_2] \rightarrow 0. \quad (6b)$$

Nach HENGLEIN⁸ ist O_2 nach etwa $2 \cdot 10^4$ r verbraucht. Setzt man in diese Gleichungen Literaturwerte ^{3,4} $G(H_2O_2) = 0,8$; $G(OH) = 3,0$ und $G(H) = 3,6$ ein, so erhält man $G_A = 4,6$ und $G_E = 1,0$. Mißt man $G[Fe(CN)_6^{3-}]$ erst längere Zeit nach Abschluß der Bestrahlung, so daß auch das durch (5) nachgebildete H_2O_2 zum Bruttoumsatz beitragen kann, so erhält man $G_A = 2G(H_2O_2) + G(OH) + G(H) = 8,2$. Dieses ist ein von HUGHES und WILLIS⁵ experimentell ermittelter Wert. Andererseits werden von TARRAGO, MASRI und LEFORT⁹ $G_A = 5,4$ und $G_E = 0,95$ mitgeteilt. G_E stimmt mit dem berechneten überein. G_A ist etwas größer, da der Wert erst nach der Bestrahlung gemessen wurde. Auch $G_A = 5,0$ aus Tab. 1 ist noch zu groß und zeigt, daß (5) nicht völlig vernachlässigbar ist.

Bei Gegenwart von N_2O statt O_2 erhält man mit der Reaktionsgleichung

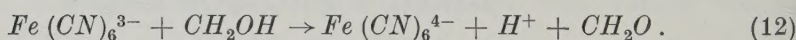
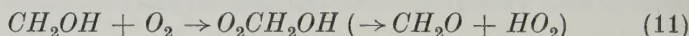
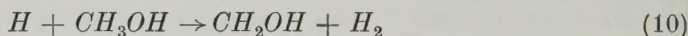
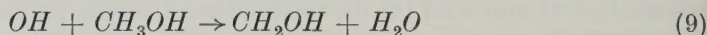


eine Ausbeute von

$$G[Fe(CN)_6^{3-}] = 2G(H_2O_2) + G(OH) + G(H) \frac{1 - k_3[Fe(CN)_6^{3-}]/k_7[N_2O]}{1 + k_3[Fe(CN)_6^{3-}]/k_7[N_2O]} \quad (8)$$

Diese ergibt für den Anfang der Bestrahlung bei $[Fe(CN)_6^{3-}] = 0$ den Wert $G = 8,2$ und nimmt bei zunehmender Ferricyanidkonzentration rasch ab, wenn man k_3/k_7 in der Größenordnung des Wertes 600 (l.c. ³) einsetzt (siehe Abb. 1).

Von HUGHES und WILLIS⁵ wurde die Oxydation von Ferricyanid bei Gegenwart von Methanol untersucht. Als Anfangsausbeute wurde auch hier $G = 8,3$ gefunden, während sie bei höherer Dosis auf nahezu 0 abnahm. Die Reaktionen (9) bis (12) reichen jedoch aus, um zusätzlich die in Abb. 2 dargestellte Reduktion zu beschreiben.



Aus diesem Reaktionsschema ergibt sich mit der Abkürzung M für Methanol

⁸ A. HENGLEIN, Angew. Chem. **71** (1959) 15.

⁹ X. TARRAGO, E. MASRI und M. LEFORT, Compt. rend. **244** (1957) 343.

$$\begin{aligned}
 G[Fe(CN)_6^{3-}] = G(H_2O_2) \\
 + \{G(OH) + G(H_2O_2)\} \frac{1 - \frac{k_9[M]/k_2[Fe(CN)_6^{4-}]}{1 + k_{11}[O_2]/k_{12}[Fe(CN)_6^{3-}]}}{1 + k_9[M]/k_2[Fe(CN)_6^{4-}]} \\
 - G(H) \frac{1 + \frac{k_{10}[M]/k_3[Fe(CN)_6^{3-}]}{1 + k_{11}[O_2]/k_{12}[Fe(CN)_6^{3-}]}}{1 + k_4[O_2]/k_3[Fe(CN)_6^{3-}] + k_{10}[M]/k_3[Fe(CN)_6^{3-}]} \quad (13)
 \end{aligned}$$

Folgereaktionen des HO_2 -Radikals sind wieder als langsam vernachlässigt. Tab. 2 enthält bei verschiedenen Konzentrationen von Ferri- und Ferrocyanid gemessene $G[Fe(CN)_6^{3-}]$ (siehe auch Abb. 2), die mit den nach Gl. (13) berechneten Werten verglichen werden. Dabei sind die Geschwindigkeitskonstanten k_3 , k_4 und k_{10} von BAXENDALE¹⁰ benutzt worden. Die Quotienten $k_9/k_2 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ und $k_{11}/k_{12} = 1$ sind durch Anpassung an die experimentellen Werte bestimmt worden.

Tabelle 2

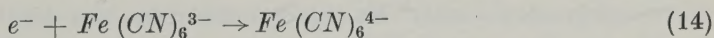
$[Fe(CN)_6^{4-}]$	$[Fe(CN)_6^{3-}]$	$[O_2]$	G_{gem}	G_{ber}
10^{-2}	0	$2 \cdot 10^{-4}$	4,7	4,6
10^{-2}	$3 \cdot 10^{-5}$	10^{-4*}	3,5	3,0
10^{-2}	10^{-4}	10^{-5*}	0	0
10^{-2}	10^{-4}	0	-0,6	-0,6
$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	0 bis 10^{-4}	-6,9	-6,5 bis -7,3**

$[M] = 1$ m konstant, Konzentrationen molar, * geschätzt, ** Grenzen von $G(Fe(CN)_6^{3-})$ für den Fall, daß das Glied $G(H_2O_2)$ wegen relativ kleiner Ferrocyanid-Konzentration nur teilweise zur Ausbeute beiträgt.

Berechnete und gemessene Werte stimmen gut überein.

b) Neutrale Lösungen

Die H -Atom-Reaktionen werden hier ersetzt durch



Dadurch ergibt sich, sofern Folgereaktionen von (15) vernachlässigt werden können, analog zu Abschnitt a die Ferricyanidausbeute

$$G_A = 2G(H_2O_2) + G(OH) \quad (17a)$$

$$G_E = 2G(H_2O_2) + G(OH) - G(e^-) \quad (17b)$$

und $G_{N_2O} = 2G(H_2O_2) + G(OH) + G(e^-) \quad (18)$

¹⁰ J. H. BAXENDALE, Rad. Res. Suppl. 4 (1964) 114.

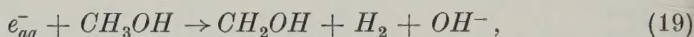
$G(e^-)$ in (18) ist mit einem Faktor

$$(k_{16} [N_2O]/k_{14} [Fe(CN)_6^{3-}] - 1)/(k_{16} [N_2O]/k_{14} [Fe(CN)_6^{3-}] + 1)$$

zu versehen. Dieser ist jedoch mit $k_{16}/k_{14} = 3$ von HART¹¹ und unter Berücksichtigung des großen Überschusses von N_2O konstant gleich 1 und braucht daher nicht berücksichtigt zu werden.

Die Gln. (17a), (17b) und (18) liefern $G(e^-) = G_A - G_E = G_{N_2O} - G_A = (G_{N_2O} - G_E)/2$. Aus Einzelwerten ergibt sich übereinstimmend mit der Literatur (l.c. ^{3,4}) $G(e^-) = 2,9$. Ferner erhält man $2G(H_2O_2) + G(OH) = G_A = (G_{N_2O} + G_E)/2 \approx 4,5$. Der oxydierende Anteil der Radiolyseprodukte ist also gegenüber dem Literaturwert 3,7 um ein Zusatzglied $G_{ox} = 0,8$ zu groß. Dieses legt den Schluß nahe, daß Ferrocyamid auch teilweise über (15) oxydiert wird.

Das Zusatzglied in derselben Größe erweist sich als notwendig, um die Versuche mit den Methanol enthaltenden Lösungen zu erklären. Ersetzt man die H -Reaktion (10) durch



so ergibt sich

$$\begin{aligned} G[Fe(CN)_6^{3-}] = G(H_2O_2) + G_{ox} \\ + \{G(OH) + G(H_2O_2)\} \frac{1 - \frac{k_9[M]/k_2[Fe(CN)_6^{4-}]}{1 + k_{11}[O_2]/k_{12}[Fe(CN)_6^{3-}]}}{1 + k_9[M]/k_2[Fe(CN)_6^{4-}]} \\ - G(e^-) \frac{1 + \frac{k_{19}[M]/k_{14}[Fe(CN)_6^{3-}]}{1 + k_{11}[O_2]/k_{12}[Fe(CN)_6^{3-}]}}{1 + k_{19}[M]/k_{14}[Fe(CN)_6^{3-}] + k_{15}[O_2]/k_{14}[Fe(CN)_6^{3-}]} \end{aligned} \quad (20)$$

Für k_9/k_2 kann der Wert $2,8 \cdot 10^{-2}$ von THOMAS¹², für k_{15}/k_{14} 7 (l.c. ¹¹) eingesetzt werden. Es ergeben sich dann aus den beiden Meßwerten der Tab. 1 $k_{19}/k_{14} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ und $k_{11}/k_{12} = 5,7 \cdot 10^{-2}$. Ohne Berücksichtigung von G_{ox} liefert Gl. (20) unter Verwendung von Literaturwerten keine sinnvollen Größen der beiden Konstantenverhältnisse.

c) Alkalische Lösungen

Zur Vereinfachung wird die Schreibweise „OH“ und „ H_2O_2 “ beibehalten, obwohl Dissoziation in $O^- + H^+$ bzw. $HO_2^- + H^+$ vorliegt. Für diese Gleichgewichte werden pK -Werte zwischen 10 und 12

¹¹ E. J. HART, Science **146** (1964) 19.

¹² J. K. THOMAS, Trans. Faraday Soc. **61** (1965) 702.

angegeben. Bei $pH = 14$ wird Ferricyanid durch H_2O_2 reduziert. Es sind daher die Reaktionen (2), (14), (15) und (21) zu betrachten.



Werden Folgereaktionen von (15), die hier zur Reduktion beitragen würden, auch weiterhin vernachlässigt, so ergibt sich

$$G[Fe(CN)_6^{3-}] = G(OH) - G(H_2O_2) - G(e^-)/(1 + k_{15}[O_2]/k_{14}[Fe(CN)_6^{3-}]) \quad (22)$$

Als Gesamtausbeute längere Zeit nach Abschluß der Bestrahlung erhält man unter Benutzung von $G(OH) = 3,4$; $G(H_2O_2) = 0,6$ und $G(e^-) = 3,85$ (l.c. ³) $G(OH) - G(H_2O_2) - G(e^-) = -1,65$, einen Wert um -2 , wie er von HUGHES und WILLIS⁶ übereinstimmend mit l.c. ⁷ gemessen wurde.

Bei kontinuierlicher Analyse sind auch Zwischenstadien der Brutto-reaktion zu beobachten. Es werden drei Fälle untersucht.

1. In einer Lösung von 10^{-2} m Ferrocyanid und $5 \cdot 10^{-4}$ m Ferricyanid ändert sich die Ferricyanid-Konzentration bei Bestrahlung nicht. Durch Null-setzen von Gl.(22) mit $[O_2] = 2 \cdot 10^{-4}$ m läßt sich $k_{15}/k_{14} \approx 1$ bestimmen.

2. Ist der Gehalt an Ferricyanid zu Beginn der Bestrahlung nahezu Null, so ist zu erwarten, daß die gemessenen G -Werte von der Dosisleistung abhängen. Bei kleiner Dosisleistung wird durch OH -Radikale nur langsam Ferricyanid gebildet. Es ist daher nicht mit einer meßbaren Reduktion durch H_2O_2 oder e^- zu rechnen. Der Wert G_A wird dann allein durch $G(OH)$ bestimmt. Bei größerer Dosisleistung wird durch Oxydation mit OH bald eine Ferricyanid-Konzentration erreicht, die ausreicht, um momentan in meßbarer Menge reduziert zu werden. $G[Fe(CN)_6^{3-}]$ sollte in diesem Fall kleiner sein. Um diesen Einfluß nachzuweisen, werden Ferrocyanid-Lösungen einer schwächeren Röntgenstrahlung (43 und 29 kV) ausgesetzt und deren Wirkung in verschiedenen Tiefen unter der Oberfläche der Lösung gemessen. Dabei zeigt sich, daß bei 29 kV schon in der obersten Schicht eine Oxydation mit $G_A \approx 3,5$ stattfindet. Dieser Wert stimmt gut mit $G(OH) = 3,4$ überein. Bei Röntgenstrahlung von 43 kV nimmt G_A von tieferen zu höheren Schichten ab. Bei 50 kV ist $G_A = 2,7$ (Tab.1) in allen Schichten konstant. Nahezu den gleichen Wert $G = 2,6$ erhält man aus Gl.(22), wenn man die bei der Messung vorliegende Ferricyanid-Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ einsetzt. Ist während der Bestrah-

lung der Gehalt an O_2 auf $5 \cdot 10^{-5}$ m abgesunken, so ergeben die Beiträge von OH und e^- $G = 0,9$ (experimentell in der obersten Schicht bei 29 kV gefunden). Die bei 50 kV gemessenen kleineren Ausbeuten von 0,5 sind mit einer teilweisen Reduktion durch H_2O_2 zu erklären.

3. Für eine $5 \cdot 10^{-4}$ m Lösung von Ferricyanid mit sehr geringem Gehalt an Ferrocyanid kann die Ferricyanid-Ausbeute maximal $-4,5$ betragen, wenn die Wirkung der OH -Radikale vernachlässigt wird. Bei Gegenwart von O_2 wird der Absolutbetrag etwas kleiner, ebenso wenn $G(OH)$ bei wachsender Ferrocyanid-Konzentration teilweise berücksichtigt werden muß. Der Meßwert $-4,2$ liegt in der erwarteten Größe.

Der Einfluß der Dosisleistung auf den G -Wert zeigt sich auch in den Meßergebnissen der Lösungen mit N_2O . Der Sauerstoffgehalt ist vernachlässigbar klein, die Konzentration von N_2O bleibt während der Bestrahlung konstant. Es ergibt sich aus den Reaktionsgleichungen

$$G[Fe(CN)_6^{3-}]_{N_2O} = G(OH) + G(e^-) - 2G(H_2O_2). \quad (23)$$

Bei großer Dosisleistung reduziert H_2O_2 eine stöchiometrische Menge Ferricyanid, O_2^- ebenfalls. e^- oxydiert auf Grund des Überschusses an N_2O . Gl.(23) ergibt den Wert 6,05, gemessen wird bei 43 kV noch in allen Tiefen 5,9. Bei kleiner Dosisleistung bleibt der Gehalt an Ferricyanid klein, so daß H_2O_2 nicht reagiert und die Ausbeute den Höchstwert $G(OH) + G(e^-) = 7,25$ erreichen kann. Der Übergang von dem ersten zum zweiten Fall wird durch Messung bei 29 kV realisiert, wobei die Ausbeute von 6,0 in der obersten Schicht auf über 7 in der untersten Schicht ansteigt.

Bei Gegenwart von Methanol gilt eine (20) entsprechende Gleichung mit dem Unterschied, daß H_2O_2 nicht an den Konkurrenzreaktionen von OH beteiligt ist, sondern durch $-G(H_2O_2)$ bzw. $-2G(H_2O_2)$ berücksichtigt werden muß. Für die 10^{-2} m-Lösung von Ferrocyanid erhält man formal Reduktion übereinstimmend mit der gemessenen Ausbeute 0 (Tab. 1).

Der gemessene G -Wert der Reduktion $-6,7$ entspricht den Ergebnissen von HUGHES und WILLIS. Da nicht genügend Geschwindigkeitskonstanten der Ausbeute-Gleichung bekannt sind, kann nur eine qualitative Übereinstimmung mit dem Meßergebnis bestätigt werden.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. ENGELHARD danken wir für sein Interesse am Fortgang der Arbeit.

Untersuchungen am System Kupfer–Silber–Schwefel*

Von

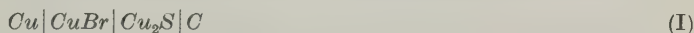
ALFRED WERNER**

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 7. August 1965)

Das thermodynamische Verhalten von Cu_2S – Ag_2S -Mischkristallen mit Metall-Unterschub bzw. -Überschub wurde mit Hilfe coulometrischer Titrations an den Ketten



bei 300°C untersucht. Bei Ersatz von Cu^+ - durch Ag^+ -Ionen im Bereich von 0 bis 60 Mol-% Ag_2S steigt die Energie der Defektelektronen (Cu^{2+} -Ionen) um etwa 9 kcal/Mol. Dieser Anstieg kann durch Störung der quantenmechanischen Resonanz zwischen Cu^{2+} - und Cu^+ -Ionen bei teilweisem Ersatz von Cu^+ - durch Ag^+ -Ionen gedeutet werden.

1. Problemstellung

Kupfer(I)-sulfid im Gleichgewicht mit metallischem Kupfer bei 443°C enthält ein Metalldefizit von 10^{-3} g-Atom Cu /g-Atom S . Dieses erhöht sich auf 0,25 g-Atom Cu /g-Atom S für Kupfer(I)-sulfid im Gleichgewicht mit CuS . Dementsprechend wird die Formel $Cu_{2-\delta}S$ benutzt. Legt man das Modell eines Ionenkristalls zugrunde, so hat man neben Cu^+ -Ionen noch Cu^{2+} -Ionen. Ein Cu^{2+} -Ion = Cu^+ -Ion minus 1 Elektron in einer Umgebung von Cu^+ -Ionen entspricht einem Defektelektron.

Stehen für den Aufenthalt eines Elektrons mehrere benachbarte Potentialmulden gleicher Größe zur Verfügung, dann ist die Energie

* D 7.

** Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Fachbereich Kernenergieanlagen, Fachgebiet Kernreaktoren, Entwicklung, 8752 Großwelzheim.

des Grundzustandes niedriger als für den Aufenthalt eines Elektrons in einer einzelnen Potentialmulde. Dieser Effekt ist als quantenmechanische Resonanz bekannt. Analog gibt es eine quantenmechanische Resonanz für Defektelektronen. Infolge der Möglichkeit des Elektronenaustausches zwischen Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen ist die Energie der Cu^{2+} -Ionen = Defektelektronen in $Cu_{2-6}S$ daher gegenüber der Energie in einem Mischkristall mit einzelnen Cu^{2+} -Ionen und dazwischenliegenden Ionen ohne Neigung zu Wertigkeitswechsel erniedrigt.

Die quantenmechanische Resonanz in Kupfer(I)-sulfid läßt sich stören, indem ein Teil der Cu^+ -Ionen durch Ag^+ -Ionen ersetzt wird. Man kann erwarten, daß hierdurch die Energie der Defektelektronen steigt. In der vorliegenden Arbeit werden thermodynamische Messungen an Cu_2S – Ag_2S -Mischkristallen mit Metall-Unterschub bzw. -Überschub bei 300 °C mitgeteilt, aus denen sich die Erhöhung der Energie der Defektelektronen abschätzen läßt.

2. Das Zustandsdiagramm des Systems Cu – Ag – S

Im System Cu – Ag – S treten zwischen 200 bis 450 °C außer den metallischen Phasen $Ag(+Cu)$ und $Cu(+Ag)$ sowie flüssigem Schwefel folgende Phasen der Teilsysteme Ag – S und Cu – S ^{1–4} auf:

1. Kubisches Cu_2S = Phase I mit kubisch-flächenzentriertem Teillgitter der Schwefelionen (identisch mit Digenit), im Gleichgewicht mit metallischem Kupfer oberhalb 430 °C stabil, bei Cu -Aktivitäten $a_{Cu} < 1$ und entsprechendem Kupferdefizit auch unterhalb 430 °C stabil.

2. Hexagonales Cu_2S = Phase II, im Gleichgewicht mit metallischem Kupfer stabil unterhalb 430 °C¹.

3. Kubisch-raumzentriertes Ag_2S = Phase III.

4. CuS = Covellin.

Die Phasen I und II im Gleichgewicht mit metallischem Kupfer zeigen ein geringes Metalldefizit⁵, Ag_2S = Phase III im Gleichgewicht mit metallischem Silber einen geringen Metallüberschuß⁶.

¹ V. WEHEFRITZ, Z. physik. Chem. Neue Folge **26** (1960) 339.

² P. RAHLS, Z. physik. Chem. B **31** (1936) 157.

³ GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 60 B, 8. Aufl., Weinheim: Verlag Chemie 1958.

⁴ G. GATTOW und O. ROSENBERG, Naturwissenschaften **51** (1964) 213.

⁵ J. B. WAGNER und C. WAGNER, J. chem. Physics **26** (1957) 1602.

⁶ C. WAGNER, J. chem. Physics **21** (1953) 1819.

Für die vorliegende Fragestellung sind vorzugsweise die Phasen I und II des quasibinären Teilsystems Cu_2S – Ag_2S unter Berücksichtigung der Abweichungen von dem idealen Metall/Schwefel-Verhältnis zu untersuchen.

Zur Beschreibung der Zusammensetzung im ternären System Cu – Ag – S können die Größen

$$\xi = \frac{n_{Ag}}{n_{Cu} + n_{Ag}} \text{ und } \eta = \frac{n_S}{n_{Cu} + n_{Ag}} \quad (1)$$

gewählt werden, wobei n_{Ag} , n_{Cu} und n_S die Molzahlen an Ag , Cu bzw. S bedeuten.

Die im quasibinären System Cu_2S – Ag_2S auftretenden kleinen Abweichungen von dem idealen Metall/Schwefel-Verhältnis werden zweckmäßigerweise durch Angabe des Metalldefizits δ gemäß der Formel $(Cu, Ag)_{2-\delta}S$ ausgedrückt. Aus Gl. (1) folgt

$$\frac{n_{Cu} + n_{Ag}}{n_S} = \frac{1}{\eta} = 2 - \delta.$$

Daher gilt

$$\delta = 2 - \frac{1}{\eta} = \frac{2\eta - 1}{\eta} \quad (2)$$

und speziell für $\eta \cong \frac{1}{2}$ und $\delta \ll 1$

$$\delta \cong 4 \left(\eta - \frac{1}{2} \right). \quad (3)$$

Nach röntgenographischen Untersuchungen von DJURLE⁷ liegen die Phasen I, II und III auch im quasibinären System Cu_2S – Ag_2S zwischen 200 und 400 °C vor, und zwar bei 300 °C Phase II zwischen $\xi = 0$ und ungefähr 0,3, Phase I zwischen $\xi \cong 0,3$ bis 0,8 und Phase III zwischen $\xi \cong 0,8$ und 1,0.

SEITH und KRUSE⁸ haben die Diffusion zwischen Cu_2S - und Ag_2S -Tabletten bei 200, 250 und 300 °C untersucht. Konzentrations-Abstands-Kurven zeigen keine erkennbare Unstetigkeiten. Daher können keine breiten Mischungslücken in dem quasibinären System Cu_2S – Ag_2S vorliegen. Aus Messungen des H_2S/H_2 -Verhältnisses von Cu_2S – Ag_2S -Mischkristallen im Gleichgewicht mit metallischem Silber bei 400 °C von SCHENCK und KNEPPER⁹ ergibt sich ein schmales Zwei-

⁷ S. DJURLE, Acta chem. scand. **12** (1958) 1415, 1427.

⁸ W. SEITH und R. KRUSE, Z. anorg. allg. Chem. **276** (1954) 141.

⁹ R. SCHENCK und W. KNEPPER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43** (1937) 525.

phasengebiet zwischen $\xi = 0,867$ und $0,899$ ($= \text{I} + \text{III}$ extrapoliert aus den Ergebnissen von DJURLE⁷).

Zur Ergänzung der Angaben von DJURLE⁷ wurden DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S}$ -Proben bei 300°C mit $\text{Cu}-K_\alpha$ -Strahlung gemacht. Die Proben wurden mit Silberfeilspänen gemischt und unter Stickstoff in Mark-Röhrchen eingeschmolzen. Die Belichtungszeit mit einer 19 cm-Hochtemperaturkamera betrug etwa 10 Stunden. Infolge der hohen Fehlordnung der Kationen heben sich die Linien nur schwach von dem relativ starken Untergrund ab.

Tabelle 1. *Ergebnisse von Debye-Scherrer-Aufnahmen an $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S}$ -Proben in Gegenwart von Ag bei 300°C*

ξ	Thermische Vorbehandlung	Phasen
0,122	96 h bei 300°C	II
0,192	23 h bei 390°C , 78 h bei 300°C	II
0,277	27 h bei 300°C	I + II
0,277	24 h bei 360°C	I
0,481	2 h bei 300°C	I
0,481	16 h bei 400°C , 6 h bei 300°C	I

Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tab.1 zusammengestellt. Proben mit $\xi = 0,122$ und $0,192$ zeigen unabhängig von der thermischen Vorbehandlung nur Linien der hexagonalen Phase II, Proben mit $\xi = 0,481$ nur Linien der kubischen Phase I. Proben mit $\xi = 0,277$, die bei 300°C getempert waren, zeigen Linien der Phasen I + II, während nach Vortemperung bei 360°C nur 2 Linien der Phase I auftreten. Im Einklang mit Beobachtungen von WEHEFRITZ¹ am System $\text{Cu}-\text{S}$ erfolgt also auch im System $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}$ die Phasenumwandlung $\text{II} \rightleftharpoons \text{I}$ nur sehr verzögert bzw. mit Hysterese. Über die Lage des Zweiphasengebietes I + II bei vollständigem thermodynamischen Gleichgewicht bei 300°C kann daher keine genaue Angabe gemacht werden. Nach dem Verlauf von coulometrischen Titrationskurven (vgl. unten) ist zu vermuten, daß das Zweiphasengebiet zwischen $\xi = 0,24$ und $0,28$ liegt. Thermodynamische Rechnungen zeigen, daß die Breite des Zweiphasengebietes in Gegenwart von Ag nur von der Größenordnung $\Delta\xi \cong 0,02$ sein dürfte.

Auf Grund der Röntgenuntersuchungen und der unten besprochenen coulometrischen Titrations ergibt sich für 300°C der in Abb.1 mitgeteilte isotherme Schnitt des Zustandsdiagramms des Systems

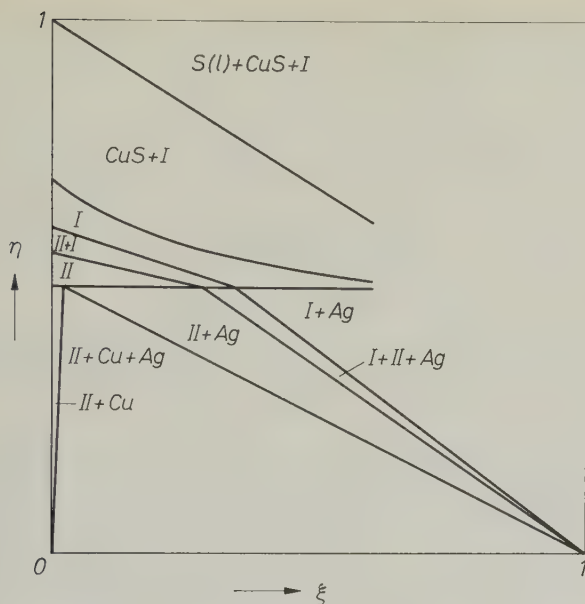


Abb. 1. Schematischer isothermer Schnitt des Zustandsdiagramms des Systems Cu-Ag-S für 300°C

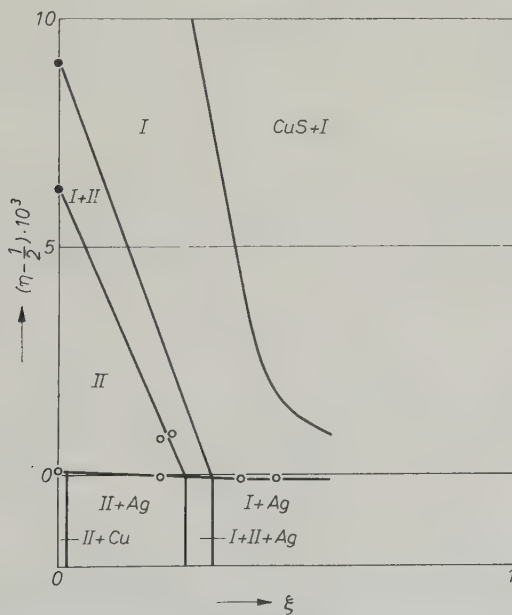


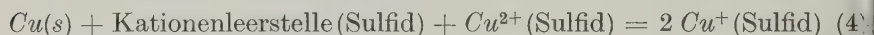
Abb. 2. Schematischer isothermer Schnitt des Zustandsdiagramms des Systems Cu-Ag-S für 300°C ; ● nach WEHEFRITZ³; ○ aus den Titrationskurven

$Cu-Ag-S$ für $\xi = 0$ bis 0,6. Angaben für den Bereich $\xi > 0,6$, insbesondere für den Existenzbereich der Phase III können nicht gemacht werden, da entsprechende Messungen (hier nicht mitgeteilt), noch der Ergänzung bedürfen. Zur Ergänzung ist in Abb. 2 ein Ausschnitt aus Abb. 1 mit wesentlich vergrößertem Ordinatenmaßstab gezeigt.

3. Thermodynamik

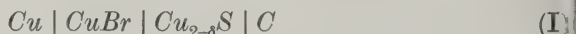
a) Kupfer(I)-sulfid

In Kupfer(I)-sulfid im Gleichgewicht mit metallischem Kupfer ist die Konzentration der Cu^{2+} -Ionen (= Defektelektronen) durch das Gleichgewicht



bestimmt. Da für die Unterbringung von Kationen in den hier betrachteten Sulfidphasen jeweils wesentlich mehr Plätze als Kationen vorhanden sind², so ist die Zahl der Kationenleerstellen als praktisch konstant anzusetzen und braucht daher in der Gleichung für die freie Reaktionsenthalpie von Reaktion (4) nicht explizit berücksichtigt zu werden.

Der Standardwert der freien Reaktionsenthalpie ΔG_4 von Reaktion (4) läßt sich durch coulometrische Titration an der galvanischen Kette



bestimmen⁵. Bei 300°C ist Kupfer(I)-bromid bei Potentialen von 0 bis 250 mV ein praktisch reiner Kationenleiter. Mittels Stromfluß (Stärke i , Zeit τ) durch Kette I kann man das Metalldefizit um den Betrag

$$\Delta \delta = \frac{i \tau}{n_s \mathfrak{F}} \quad (5)$$

ändern. Einem Durchgang von 1 Faraday (= 1 \mathfrak{F}) durch Kette I mit Kupfer als Anode entspricht Reaktion (4). Für eine ideal verdünnte Lösung von Cu^{2+} -Ionen (Defektelektronen) in Kupfer(I)-sulfid gilt daher

$$-E_I \mathfrak{F} = \Delta G_4 = \Delta G_4^\circ - RT \ln x_\oplus, \quad (6)$$

wobei E_I die EMK von Kette I, x_\oplus der Molenbruch an Cu^{2+} -Ionen, d. h. an Defektelektronen, und ΔG_4 die Reaktion (4) zugeordnete Änderung der freien Enthalpie mit ΔG_4° als Standardwert ist.

Das Metalldefizit δ ist allgemein gleich der Differenz der Molenbrüche x_{\oplus} und x_{\ominus} an Defektelektronen und Überschußelektronen

$$\delta = x_{\oplus} - x_{\ominus} = \frac{n_{\oplus}}{n_s} - \frac{n_{\ominus}}{n_s}. \quad (7)$$

In Kupfer(I)-sulfid ist nach früheren Untersuchungen⁵ $x_{\ominus} \ll x_{\oplus}$ und $\delta(E_I) \gg \delta(E_I = 0)$, sofern $E_I > 2RT/\mathfrak{F}$ ist. Unter diesen Bedingungen folgt aus Gl. (6) speziell für den Existenzbereich der Phase II

$$\Delta G_4^{\circ} \cong -E_I \mathfrak{F} + RT \ln \delta(E_I), \quad (8)$$

wobei nach Gl. (5) zu setzen ist

$$\delta(E_I) \cong \frac{1}{n_s \mathfrak{F}} \left[\int i d\tau \right]_{E_I=0}^{E_I}. \quad (9)$$

Bei höheren Werten von δ bzw. E_I ist die kubische Phase I stabil¹. In diesem Falle ist die Entartung der Defektelektronen nach FERMI-SOMMERFELD zu berücksichtigen. An Stelle von Gl. (6) kann man formal schreiben

$$\Delta G_4 = \Delta G_4^{\circ} - RT \ln a_{\oplus} = \Delta G_4^{\circ} - RT \ln x_{\oplus} f_{\oplus}. \quad (10)$$

In Gl. (10) bedeutet a_{\oplus} die Aktivität der Defektelektronen mit der Normierung $a_{\oplus} \rightarrow x_{\oplus}$ für $x_{\oplus} \rightarrow 0$. Der zugehörige Aktivitätskoeffizient f_{\oplus} mit der Normierung $f_{\oplus} \rightarrow 1$ für $x_{\oplus} \rightarrow 0$ wird im folgenden als Entartungskoeffizient bezeichnet.

Nach FERMI-SOMMERFELD¹⁰ gilt

$$\frac{N_{\oplus}}{V} \frac{2h^3}{\pi (8m^* kT)^{3/2}} = F(\zeta). \quad (11)$$

In Gl. (11) ist h das PLANCKSche Wirkungsquantum, m^* die effektive Masse des Defektelektrons, N_{\oplus} die Anzahl der Defektelektronen, V das Volumen, k die BOLTZMANN-Konstante und $F(\zeta)$ die FERMI-SOMMERFELD-Funktion definiert durch die Gleichung

$$F(\zeta) = \int_0^{\infty} \frac{u^{1/2} du}{\exp(u - \zeta) + 1} \quad (12)$$

mit dem Argument

$$\zeta = \mu_{\oplus}/RT, \quad (13)$$

wobei μ_{\oplus} das chemische Potential der Defektelektronen ist und die Energie der Defektelektronen bei $T = 0^\circ\text{K}$ und gegen Null gehender Konzentration gleich Null gesetzt ist.

¹⁰ A. SOMMERFELD, Z. Physik 47 (1928) 1.

Ferner ist

$$\frac{N_{\oplus}}{V} = \frac{x_{\oplus} N_0}{V_{Cu_2S}^{\circ}}, \quad (14)$$

wobei $N_0 = 6 \cdot 10^{23}$ die LOSCHMIDTSche Zahl und $V_{Cu_2S}^{\circ}$ das Molvolumen von Kupfer(I)-sulfid ist.

$$\frac{x_{\oplus} N_0}{V_{Cu_2S}^{\circ}} \frac{2 h^3}{\pi (8 m^* k T)^{3/2}} = F(\zeta). \quad (15)$$

Auf Grund von Gl. (13) kann man schreiben

$$\zeta = \ln a_{\oplus} + C = \ln x_{\oplus} + \ln f_{\oplus} + C. \quad (16)$$

Zur Berechnung der Konstanten C in Gl. (16) ist die Normierungsbedingung $f_{\oplus} \rightarrow 1$ für $x_{\oplus} \rightarrow 0$ zu benutzen. Unter Benutzung von Gl. (15) erhält man

$$C = \lim_{\zeta \rightarrow -\infty} [\zeta - \ln F(\zeta)] - \ln \frac{V_{Cu_2S}^{\circ}}{N_0} \frac{\pi (8 m^* k T)^{3/2}}{2 h^3}, \quad (17)$$

Aus den Tabellen von McDougall und Stoner¹¹ für die Funktion $F(\zeta)$ folgt der Zahlenwert

$$\lim_{\zeta \rightarrow -\infty} [\zeta - \ln F(\zeta)] = 0,1272. \quad (18)$$

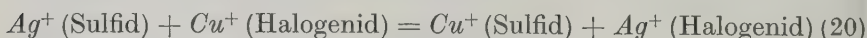
Einsetzen von Gl. (17) und (18) in Gl. (16) ergibt unter Beachtung von Gl. (15)

$$\ln f_{\oplus} = \zeta - F(\zeta) - 0,1272, \quad (19)$$

wobei $F(\zeta)$ durch Gl. (15) und damit auch ζ gegeben ist. Als effektive Masse m^* der Defektelektronen wird näherungsweise der 7fache Betrag der freien Elektronenmasse gemäß der Auswertung von Titrationskurven⁵ bei 435 °C verwendet.

b) Mischsulfide $(Cu, Ag)_2S$

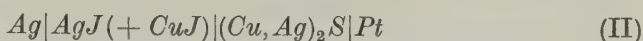
Zur Untersuchung von Mischsulfiden $(Cu, Ag)_2S$ kann man Kette I mit $CuBr$ wegen der Austauschreaktion



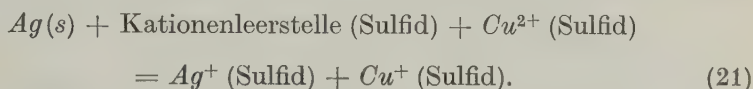
nicht verwenden. Der Standardwert der Reaktionsenthalpie von Reaktion (20) für Bromid ist bei 25 °C negativ und der Standardwert der

¹¹ J. McDougall und E. C. Stoner, Trans. Roy. Soc. [London] A 237 (1938) 76.

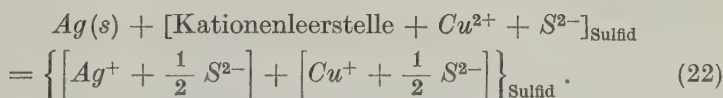
freien Reaktionsenthalpie bei 300°C ebenfalls negativ. Es wird daher die galvanische Kette



verwendet. Nach Untersuchungen von TUBANDT und REINHOLD¹² ist nach Gleichgewichtseinstellung von Reaktion (20) mit Jodid als Halogenid der Kupfergehalt der Jodidphase erst bei sehr kleinen Ag_2S -Gehalten der Sulfidphase erheblich. Coulometrische Titrationsen an Kette II zeigen, daß $(Ag,Cu)J$ im Gleichgewicht mit $(Ag,Cu)_2S$ ein praktisch reiner Kationenleiter ist. Einem virtuellen Durchgang von 1 ξ durch Kette II mit Silber als Anode entspricht daher die Reaktion



Gleichwertig kann man schreiben



Da für die Unterbringung von Kationen in den hier betrachteten Sulfidphasen jeweils wesentlich mehr Plätze als Kationen vorhanden sind², so ist die Zahl der Kationenleerstellen als praktisch konstant anzusetzen und braucht daher in der Gleichung für die freie Reaktionsenthalpie von Reaktion (22) nicht explizit berücksichtigt zu werden. Die chemischen Potentiale der in eckigen Klammern stehenden Kombinationen von Kationen und Anionen auf Gitterplätzen des Mischsulfids sind gleich den chemischen Potentialen $\mu_{CuS_{0,5}}$ und $\mu_{AgS_{0,5}}$ der Komponenten $CuS_{0,5}$ und $AgS_{0,5}$, die zweckmäßigerweise für die phänomenologische Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens benutzt werden, da einzelne Kationen Cu^+ und Ag^+ , nicht aber Moleküle Cu_2S und Ag_2S auftreten¹³. Aus Messungen des Gleichgewichts



von SCHENCK und KNEPPER⁹ bei 400°C hat SCHMAHL¹⁴ Werte der Aktivität a_{Ag_2S} berechnet. Hieraus erhält man $a_{AgS_{0,5}} = (a_{Ag_2S})^{1/2}$ und den Aktivitätskoeffizienten $f_{AgS_{0,5}} = a_{AgS_{0,5}}/\xi$, der zwischen 1,5

¹² C. TUBANDT und H. REINHOLD, Z. physik. Chem. A **140** (1929) 291.

¹³ C. WAGNER, Thermodynamics of Alloys, S. 109, Reading, Mass.: Addison-Wesley Press 1952, 1962.

¹⁴ G. N. SCHMAHL, Angew. Chem. **65** (1953) 447.

für $\xi = 0$ und 1 für $\xi = 1$ variiert. Analoges gilt für den mit Hilfe der GIBBS-DUHEM-Gleichung ermittelten Aktivitätskoeffizienten $f_{CuS_{0,5}}$. Da die bei 400°C ermittelten Aktivitätskoeffizienten nicht größenordnungsmäßig von 1 verschieden sind, so seien näherungsweise im folgenden die gleichen Werte auch für 300°C benutzt.

Somit kann für die durch die EMK E_{II} von Kette II gemessene Änderung der freien Enthalpie ΔG_{22} von Reaktion (22) im Bereich vernachlässigbarer Entartung der Defektelektronen angesetzt werden

$$\begin{aligned} -E_{II}\mathfrak{F} &= \Delta G_{22}^{\circ} + (\mu_{CuS_{0,5}} - \mu_{CuS_{0,5}}^{\circ}) + (\mu_{AgS_{0,5}} - \mu_{AgS_{0,5}}^{\circ}) \\ &- RT \ln x_{\oplus} \\ &= \Delta G_{22}^{\circ} + RT \ln [(1 - \xi) f_{CuS_{0,5}}] + RT \ln [\xi f_{AgS_{0,5}}] \\ &- RT \ln x_{\oplus}. \end{aligned} \quad (24)$$

Für Gleichgewicht des Mischsulfids mit metallischem Silber ist $E_{II} = 0$. Der zugehörige Molenbruch an Defektelektronen wird mit x_{\oplus}° bezeichnet.

Addiert man zu Gl.(22) die Umsetzungsgleichung



so erhält man Gl.(4). Dementsprechend gilt

$$\Delta G_4^{\circ} = \Delta G_{22}^{\circ} + \Delta G_{25}^{\circ}. \quad (26)$$

Der Standardwert ΔG_{25}° der freien Reaktionsenthalpie von Reaktion (25) ist durch die halbe Differenz der Standardwerte $\Delta G_{Cu_2S}^{\circ}$ ¹⁵ und $\Delta G_{Ag_2S}^{\circ}$ ¹⁶ der freien Bildungsenthalpien gegeben,

$$\Delta G_{25}^{\circ} = \frac{1}{2} \Delta G_{Cu_2S}^{\circ} - \frac{1}{2} \Delta G_{Ag_2S}^{\circ}. \quad (27)$$

Einsetzen von Gl.(24) mit x_{\oplus}° für $E_{II} = 0$ und Gl.(27) in Gl.(26) ergibt

$$\begin{aligned} \Delta G_4^{\circ} &= RT \ln x_{\oplus}^{\circ} - RT \ln [\xi (1 - \xi)] \\ &- RT \ln [f_{AgS_{0,5}} f_{CuS_{0,5}}] + \frac{1}{2} [\Delta G_{Cu_2S}^{\circ} - \Delta G_{Ag_2S}^{\circ}]. \end{aligned} \quad (28)$$

Zur Auswertung von Gl.(28) wird der Wert von x_{\oplus}° benötigt. Dieser Wert kann aus coulometrischen Titrationen mit Kette II erhalten werden, bei denen das Metalldefizit δ geändert wird; vgl. Gl.(5). Dem Fluß von Ag^+ -Ionen in AgJ und dem Austausch von Elektronen an der

¹⁵ J. B. WAGNER und C. WAGNER, J. electrochem. Soc. **104** (1957) 509.

¹⁶ K. KIUKKOLA und C. WAGNER, J. electrochem. Soc. **104** (1957) 379.

Pt-Elektrode entspricht eine Zunahme bzw. Abnahme des *Ag*-Gehaltes des Mischsulfides, d. h. eine gleichzeitige Änderung der Größen ξ und η nach Gl. (1). Da die in Frage kommenden Änderungen des *Ag*-Gehaltes sehr klein sind ($|\Delta n_{Ag}| \ll n_S$), so kann die Änderung von ξ praktisch vernachlässigt werden. Im η - ξ -Diagramm sind Titrationskurven der Kette II mit Silberaufnahme oder Entzug als Gerade zu zeichnen, die durch den Punkt $\xi = 1, \eta = 0$ hindurchgehen. Da dieser Punkt in Abb. 2 weit außerhalb des Bildausschnittes liegt, so sind die Titrationskurven für den in Abb. 2 gezeigten Bereich praktisch senkrechte Geraden.

Im einzelnen wurden folgende Verfahren zur Bestimmung von x_\oplus° benutzt.

1. Gemäß Gl. (24) gilt für die Defektelektronen-Molenbrüche x_\oplus' und x_\oplus'' bei den zugehörigen EMK-Werten E'_{II} und E''_{II}

$$x_\oplus' = x_\oplus^\circ \exp (E'_{II} \mathfrak{F}/RT) \quad (29)$$

$$x_\oplus'' = x_\oplus^\circ \exp (E''_{II} \mathfrak{F}/RT). \quad (30)$$

Hieraus folgt

$$x_\oplus^\circ = \frac{x_\oplus'' - x_\oplus'}{\exp (E''_{II} \mathfrak{F}/RT) - \exp (E'_{II} \mathfrak{F}/RT)}. \quad (31)$$

Falls $x_\oplus \gg x_\ominus$, kann man an Stelle von Gl. (31) schreiben

$$x_\oplus^\circ = \frac{\Delta \delta (E''_{II}, E'_{II})}{\exp (E''_{II} \mathfrak{F}/RT) - \exp (E'_{II} \mathfrak{F}/RT)}, \quad (32)$$

wobei $\Delta \delta (E''_{II}, E'_{II})$ die Differenz der Metalldefizite für die Potentiale E''_{II} und E'_{II} ist, die experimentell durch Gl. (5) gegeben ist.

2. Weist die Titrationskurve von Kette II bei $E_{II} = E_{II}^*$ einen Wendepunkt auf, dann hat man bei E_{II}^* den Äquivalenzpunkt mit dem idealen Metall/Schwefel-Verhältnis ($\delta = 0$), bei dem die Konzentrationen an Überschuß- und Defektelektronen nach Gl. (7) gleich sind,

$$x_\oplus (E_{II} = E_{II}^*) = x_\ominus (E_{II} = E_{II}^*) = x^*. \quad (33)$$

Nach Gl. (24) gilt

$$x_\oplus = x^* \exp [(E_{II} - E_{II}^*) \mathfrak{F}/RT] \quad (34a)$$

und wegen $x_\oplus x_\ominus = \text{constans} = (x^*)^2$,

$$x_\ominus = x^* \exp [-(E_{II} - E_{II}^*) \mathfrak{F}/RT]. \quad (34b)$$

Einsetzen von Gl. (34a) und (34b) in Gl. (7) ergibt

$$\delta = x_\oplus - x_\ominus = 2 x^* \sinh [(E_{II} - E_{II}^*) \mathfrak{F}/RT]. \quad (35)$$

Durch Differentiation von Gl.(35) erhält man

$$\frac{d\delta}{dE_{II}} = 2 \ x^* \frac{\mathfrak{F}}{RT} \cosh [(E_{II} - E_{II}^*) \mathfrak{F}/RT], \quad (36)$$

woraus für $E_{II} = E_{II}^*$ folgt

$$x^* = \frac{1}{2} \frac{RT/\mathfrak{F}}{(dE_{II}/d\delta)_{E_{II} = E_{II}^*}}. \quad (37)$$

Aus Gl.(34a) und (37) ergibt sich

$$x_{\oplus}^{\circ} = \frac{1}{2} \frac{RT/\mathfrak{F}}{(dE_{II}/d\delta)_{E_{II} = E_{II}^*}} \exp [- E_{II}^* \mathfrak{F}/RT]. \quad (38)$$

4. Experimentelles

Ag_2S und Cu_2S mit einem geringen Schwefelüberschuß sowie CuS wurden aus den Elementen in einem evakuierten Pyrexglasrohr bei etwa 350°C hergestellt. Das hierzu verwendete Silber hatte eine Reinheit von 99,999%. Das Kupfer war spektralrein. Der Schwefel war nach von WARTENBERG¹⁷ gereinigt. Anschließend wurden Ag_2S und Cu_2S zu Tabletten gepreßt und in Kontakt mit Ag bzw. Cu bei 350°C getempert. Mischsulfide wurden durch Ineinanderdiffusion aus Tabletten der Einzel-Sulfide bei 350°C in N_2 hergestellt. Reines $CuBr$ für Kette I wurde aus käuflichem $CuBr$ durch Vakuumsublimation über Cu hergestellt. AgJ -Tabletten wurden aus käuflichem AgJ (puriss.) gepreßt.

Zur Bestimmung von ΔG_4° für kubisch-flächenzentriertes Cu_2S mit Hilfe von Kette I wurden Proben mit vorgegebenem Kupferdefizit aus entsprechenden Mengen von Cu_2S und CuS hergestellt.

Die Sulfide und $CuBr$ sind gegenüber Luft thermodynamisch nicht stabil. Das Pulvern und das Pressen von Tabletten (6 mm \varnothing , 0,5 mm dick) wurde daher in einem mit Stickstoff gefüllten Handschuhkasten ausgeführt und die fertigen Tabletten im ganzen nur einige Minuten der Einwirkung der Luft ausgesetzt.

Abb. 3 zeigt den Aufbau der Ketten in einem senkrecht stehenden Pyrexglasrohr, das mit einem Röhrenofen beheizt wurde. Kette I ($Cu|CuBr|Cu_2S|C$) wurde ohne besondere Kunstgriffe aufgebaut. Für Kette II [$Ag|AgJ(+CuJ)|(Cu, Ag)_2S|Pt$] wurde folgendes Verfahren benutzt: Zur Herstellung eines möglichst gut definierten Ausgangszustandes wurde die Mischsulfidtablette mit Pt -Unterlage und Zuführung in

¹⁷ H. v. WARTENBERG, Z. anorg. allg. Chem. **286** (1956) 243.

der Apparatur nach Abb. 3 ohne Messinggewicht über Nacht bei 400 bis 450° getempert. Alsdann wurde die Temperatur auf 300° erniedrigt. Unter Spülung mit N_2 wurde die Apparatur oben geöffnet und ein Glasstab mit Ag - AgJ -Elektrode und Pt -Zuleitung eingeführt, das Messinggewicht aufgelegt und die Apparatur wieder verschlossen. Pt -Zuleitung und Ag -Elektrode waren mechanisch am Glasstab befestigt. Die AgJ -Tablette haftete an der Silberelektrode, nachdem in einem Hilfsofen mit Ag -Gegenelektrode Silber an der Phasengrenze Ag/AgJ kathodisch (0,3 mA; 1 h) abgeschieden worden war. Bei diesem Verfahren wird vermieden, das Mischsulfid bereits bei 400°C mit AgJ in Kontakt zu bringen, da AgJ im Gleichgewicht mit $(Ag, Cu)_2S$ bei 400° mehr CuJ als bei 300°C enthält¹².

Nach Zusammenbau von Kette II wurde eine Spannung von ungefähr 50 mV angelegt und mindestens 15 Stunden getempert, um eventuell im Mischsulfid vorhandene Spuren von metallischem Silber zu entfernen, um ferner die Gleichgewichtseinstellung zwischen $(Ag, Cu)_2S$ und AgJ (+ CuJ) entsprechend Reaktion (20) abzuwarten, und schließlich, um gegebenenfalls die Phasenumwandlung $I \rightarrow II$ ablaufen zu lassen. Auf Grund der röntgenographischen Untersuchungen von DJURLE⁷ ist bei 400°C für $\xi \gtrsim 0,12$ wahrscheinlich Phase I stabil.

Die Schaltung zur coulometrischen Titration wurde von WAGNER⁶ übernommen.

Zur Bestimmung von ΔG_4° für Phase I von silberfreiem Cu_2S können coulometrische Titrationen nicht benutzt werden, da bei hohen δ -Werten der Schwefelpartialdruck erheblich ist und Schwefelverluste die Meßdaten verfälschen können. Statt dessen wurde in gleicher Weise wie bei WEHEFRITZ¹ Kette I mit Cu_2S - CuS -Tabletten mit vorgegebenem Metalldefizit aufgebaut und die EMK bei 300°C gemessen. Vorversuche wiesen darauf hin, daß die Umwandlung $II \rightarrow I$ bei 300°C innerhalb von 3 bis 5 Minuten nicht vollständig ist. Kette I wurde daher innerhalb von 3 bis 5 Minuten auf 400°C erwärmt und nach

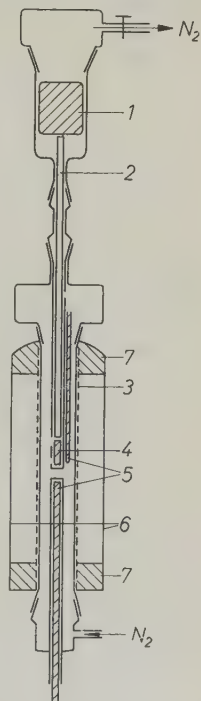


Abb. 3. Apparatur für coulometrische Titrationen. 1 Messinggewicht (Druck $\sim 0,34$ kg/cm²), 2 Glasstab, 3 Heizwicklung, 4 Kette, 5 Thermoelemente, 6 Glasrohr zur Wärmeisolation, 7 Asbest

weiteren 2 Minuten auf 300°C abgekühlt. Aus der Konstanz der EMK bei konstanter Temperatur innerhalb der angegebenen Zeiten ergibt sich, daß hierbei auftretende Schwefelverluste vernachlässigbar sind.

5. Ergebnisse

Titrationen wurden mindestens einmal in Richtung steigender δ -Werte und einmal in Richtung fallender δ -Werte aufgenommen. Innerhalb von Einphasengebietern fallen die Kurven zusammen. Hieraus ist zu entnehmen, daß Störungen durch Elektronenleitung in CuJ -haltigem AgJ und Schwefelverluste vernachlässigbar sind.

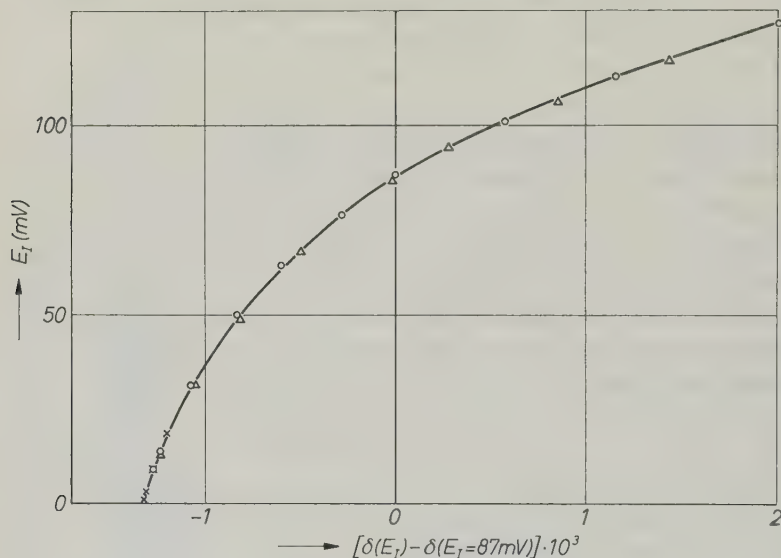


Abb. 4. Titrationskurve von Cu_2S bei 300°C; O Titration für zunehmendes δ ; Δ Titration für abnehmendes δ

Abb. 4 zeigt eine Titrationskurve für Cu_2S im Bereich der Phase II, die mit Kette I aufgenommen wurde. Die Meßpunkte lassen sich durch die Gleichung

$$\delta(E_I) - \delta(E_I = 0) = \text{constans} \cdot \exp(E_I \mathfrak{F}/RT)$$

wiedergeben. Auswertung mit Hilfe einer zu Gl. (32) analogen Formel ergibt $x_{\oplus}(E_I = 0) = 0,28 \cdot 10^{-3}$.

Die mit Hilfe von Kette II aufgenommenen Titrationskurven für Mischsulfide mit $\xi = 0,0408$ und $0,148$ im Bereich der Phase II verlaufen qualitativ gleichartig. Kurven für $\xi = 0,223$ und $0,248$ zeigen

andeutungsweise einen Wendepunkt, vgl. Abb. 5. Nach Durchgang größerer COULOMB-Mengen erhält man für $\xi = 0,223$ und $0,248$ Kurven mit einem Knickpunkt, der analog wie bei silberfreiem Cu_2S für die

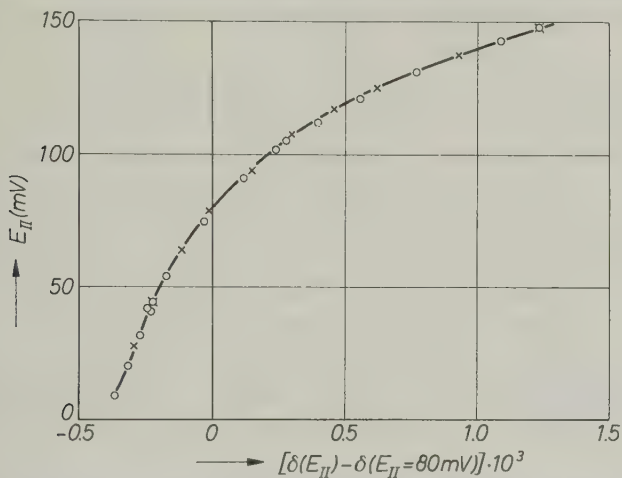


Abb. 5. Titrationskurve von $(Cu, Ag)_2S$ für $\xi = 0,223$ bei $300^\circ C$; \times Titration für zunehmendes δ , \circ Titration für abnehmendes δ

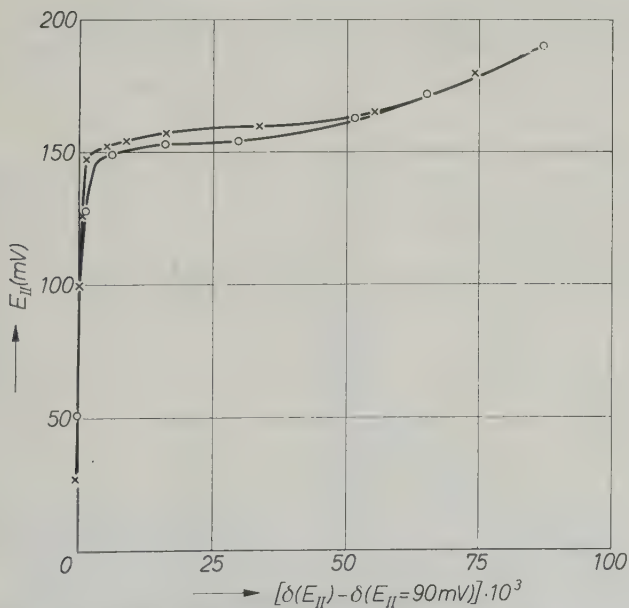


Abb. 6. Titrationskurve von $(Cu, Ag)_2S$ für $\xi = 0,223$ bei $300^\circ C$; \times Titration für zunehmendes δ ; \circ Titration für abnehmendes δ

Bildung von Phase I aus Phase II bei höheren Werten von δ charakteristisch ist, vgl. Abb. 6. Im binären System $Cu-S$ erhält man ein Plateau der Titrationskurve¹, da die Aktivitäten von Cu und S unabhängig vom Mengenverhältnis der Phasen I und II sind. Bei der

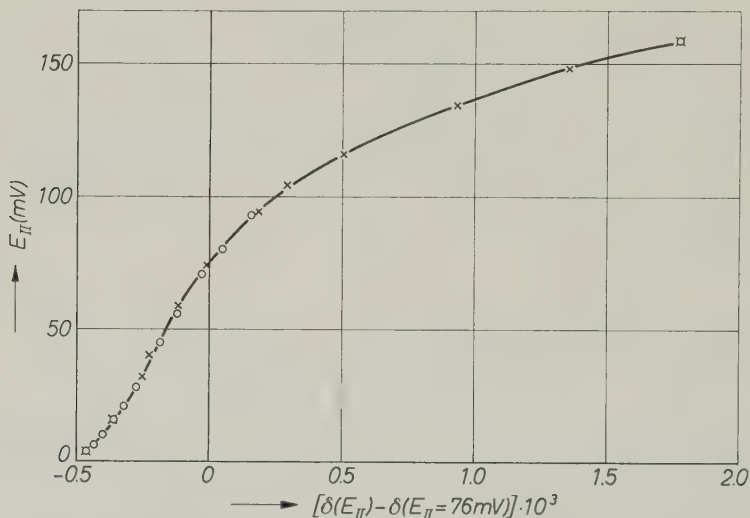


Abb. 7. Titrationskurve von $(Cu, Ag)_2S$ für $\xi = 0,400$ bei $300^\circ C$; \times Titration für zunehmendes δ ; \circ Titration für abnehmendes δ

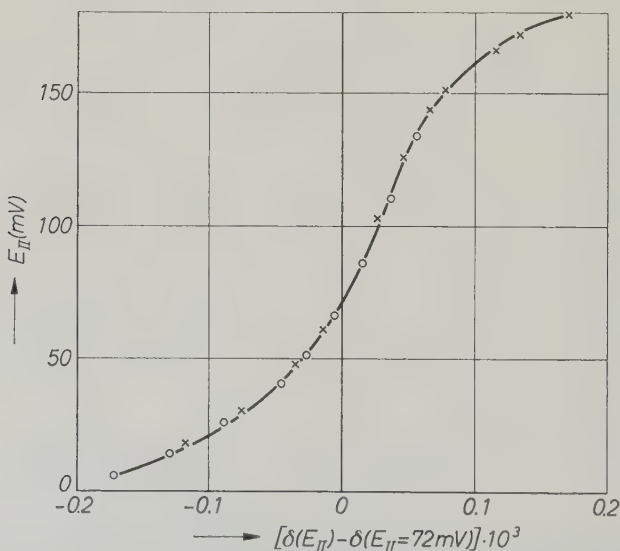


Abb. 8. Titrationskurve von $(Cu, Ag)_2S$ für $\xi = 0,768$ bei $300^\circ C$; \times Titration für zunehmendes δ ; \circ Titration für abnehmendes δ

coulometrischen Titration von $(Cu, Ag)_2S$ mit Hilfe von Kette II sind entsprechend, wie oben erwähnt, die Titrationskurven praktisch senkrechte Geraden im η - ξ -Diagramm in Abb. 2. Falls eine derartige Gerade das Zweiphasengebiet I + II schneidet, so erhöhen sich bei Silberentzug fortlaufend die Werte von δ und x_{\oplus} in jeder der koexistierenden Phasen I und II, und dementsprechend steigt die EMK auch innerhalb des Zweiphasengebietes I + II. Nach Durchlaufen des Zweiphasengebietes ergibt sich im Diagramm E_{II} gegen δ ein weiterer Knickpunkt beim Eintritt in das Gebiet der Phase I. Im Prinzip kann man daher die δ -Werte der koexistierenden Phasen I und II aus den Knickpunkten der Titrationskurven ablesen. Praktisch sind dieser Methode Grenzen gesetzt infolge von Hystereseerscheinungen bei Durchlaufen der Titrationskurven in verschiedenen Richtungen, vgl. Abb. 6.

Titrationen für $\xi = 0,278$ zwischen 0 und 130 mV waren wenig reproduzierbar. Vielleicht entspricht diese Zusammensetzung gerade dem Zweiphasengebiet I + II im Gleichgewicht mit metallischem Silber.

Titrationen für $\xi = 0,400, 0,481, 0,643$ und $0,768$ zeigen ausgeprägtere Wendepunkte im Sinne von Äquivalenzpunkten ($\delta = 0$; $x_{\ominus} = x_{\oplus}$), vgl. Abb. 7 und 8. Daten zur Auswertung nach Gl. (37) sind in Tab. 2 zusammengestellt. In diesen Fällen ist also δ für Gleichgewicht mit Ag ($E_{II} = 0$) negativ, d. h. Mischsulfide dieser Zusammensetzung haben ebenso wie Ag_2S einen Metallüberschuß im Gleichgewicht mit Ag .

Tabelle 2. Auswertung der Daten für Wendepunkte von Titrationskurven

ξ	Phase	E_{II}^* Volt	$(dE_{II}/d\delta)_{E_{II}^*}$ Volt	$x^* \cdot 10^5$ nach Gl. (37)
0,400	I	0,045	$0,20 \cdot 10^3$	12,3
0,482	I	0,050	$0,34 \cdot 10^3$	7,5
0,643	I	0,075	$0,85 \cdot 10^3$	2,9
0,768	I	0,110	$1,1 \cdot 10^3$	2,2

6. Auswertung

Die zur Berechnung von ΔG_4° nach Gl. (28) benutzten Werte sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Zur Berechnung der Defektelektronenkonzentration x_{\oplus}° im Mischsulfid im Gleichgewicht mit Ag wurde im allgemeinen Gl. (32) benutzt. Da Gl. (32) $x_{\ominus} \ll x_{\oplus}$ voraussetzt, wurden entsprechend hohe Potentialbereiche verwendet. Es wurde jeweils $E_{II}' - E_{II}'' = 0,06$ Volt benutzt.

Tabelle 3. Auswertung der Titrationskurven von Mischsulfiden $(Ag, Cu)_2S$ bei $300^\circ C$

ξ	Phase	$x_\oplus^\circ \cdot 10^3$ nach Gl. (32)	$x_\oplus^\circ \cdot 10^3$ nach Gl. (38)	$f_{AgS_{0,5}}$	$f_{CuS_{0,5}}$	ΔG_4° nach Gl. (28) kcal
0,0408	II	0,22	—	1,5	1,0	— 12,8
0,148	II	0,14	—	1,4	1,1	— 13,9
0,223	II	0,081	(0,05)	1,3	1,1	— 14,8
0,248	II	0,066	(0,05)	1,3	1,1	— 15,1
0,400	I	0,087	(0,05)	1,1	1,2	— 15,0
0,481	I	0,037	0,03	1,1	1,2	— 16,0
0,643	I	—	0,006	1,1	1,3	— 18,1
0,768	?	—	0,002	1,1	1,4	— 18,9

Außerdem wurde x_\oplus° für Proben mit $\xi \geq 0,223$ auch aus dem Potential E_{II}^* beim Wendepunkt der Titrationskurve und dem zugehörigen Steigungsmaß nach Gl. (38) berechnet. Wegen der graphischen Ermittlung von E_{II}^* und des zugehörigen Steigungsmaßes $d_{II}E/d\delta$ sind die aus Gl. (38) berechneten Werte x_\oplus° für $\xi = 0,223$ bis $\xi = 0,400$ weniger genau als die mit Hilfe von Gl. (32) berechneten Werte x_\oplus° und daher in Tab. 3 eingeklammert.

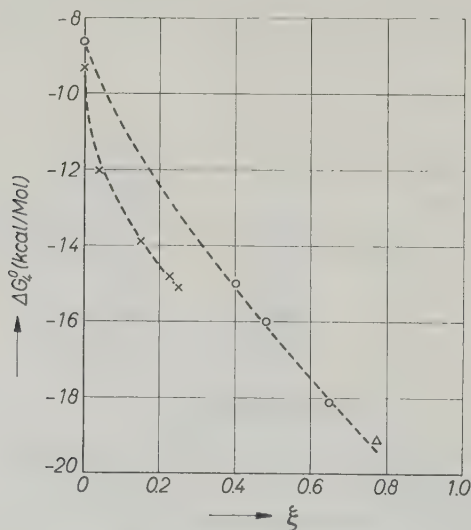


Abb. 9. Freie Reaktionsenthalpie ΔG_4° von Reaktion (4) bei $300^\circ C$ als Funktion von ξ (x hexagonale Phase II; o kubisch-flächenzentrierte Phase I; Δ kubisch-flächenzentrierte Phase I oder kubisch-raumzentrierte Phase III)

Abb. 9 zeigt ΔG_4° als Funktion von ξ . Sowohl für Phase I als auch für Phase II fallen die ΔG_4° -Werte erheblich mit zunehmendem Molenbruch ξ an Silbersulfid.

Allgemein gilt

$$\Delta G_4^\circ(\xi) = \Delta H_4^\circ(\xi) - T\Delta S_4^\circ(\xi), \quad (39)$$

wobei ΔH_4° die Reaktionsenthalpie und ΔS_4° die Reaktionsentropie von Reaktion (4) ist.

Nimmt man näherungsweise ΔS_4° als unabhängig von ξ an, dann ergibt sich

$$\Delta H_4^\circ(\xi) - \Delta H_4^\circ(\xi = 0) \cong \Delta G_4^\circ(\xi) - \Delta G_4^\circ(\xi = 0). \quad (40)$$

Die in Tab. 3 aufgeführten Aktivitätskoeffizienten von $AgS_{0,5}$ und $CuS_{0,5}$ zeigen, daß in den Mischsulfiden der Zusammensetzung $(Cu, Ag)_2S$ die Abweichung von der Idealität gering ist. Man kann daher näherungsweise die Energie der Cu^+ -Ionen als unabhängig von ξ ansetzen. Damit wird ΔH_4° im wesentlichen von der Energie der Cu^{2+} -Ionen = Defektelektronen als Reaktant in Gl. (4) bestimmt. Die Zunahme der Energie der Defektelektronen mit wachsendem ξ ist also im wesentlichen gleich der Abnahme von ΔG_4° in Abb. 9. Hierdurch wird die eingangs aufgestellte These bestätigt, daß die Energie der Defektelektronen beträchtlich ansteigt, wenn ein Teil der Cu^+ -Ionen durch Ag^+ -Ionen ersetzt wird und dementsprechend die quantenmechanische Resonanz zwischen Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen gestört wird.

Herrn Professor Dr. CARL WAGNER bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für ständige fördernde Unterstützung zu besonderem Dank verpflichtet.

Über den Lösungsmittleinfluß bei der Radikalpolymerisation

III. Elektron-Donator-Acceptor-Komplexe zwischen Polymerradikalen und Lösungsmittelmolekülen und ihre Auswirkung auf die Kinetik*

Von

G. HENRICI-OLIVÉ** und S. OLIVÉ

Monsanto Research SA, Zürich

(Eingegangen am 27. August 1965)

Zusammenfassung

Die meisten bei der Radikalpolymerisation als Lösungsmittel verwendeten Substanzen bilden Molekülkomplexe mit typischen Acceptor-Molekülen, wie Tetracyanäthylen, Chloranil usw. Diese Komplexe beruhen auf Elektron-Donator-Acceptor-Wechselwirkung (EDA-Komplexe).

Andererseits weisen Kohlenstoffradikale Elektronenaffinitäten auf, welche jenen guter Acceptormoleküle in EDA-Komplexen durchaus vergleichbar sind.

Bei dem Vorgang der Radikalpolymerisation ist demzufolge ebenfalls mit dem Auftreten solcher EDA-Komplexe zwischen den Polymerradikalen und Lösungsmittelmolekülen zu rechnen.

Die Auswirkung solcher Komplexe auf die Kinetik wird untersucht, und es werden Gleichungen abgeleitet, welche in nachfolgenden Arbeiten dazu dienen sollen, bisher ungeklärte Effekte bei der Lösungspolymerisation zu deuten.

Summary

Most of the typical solvents in free radical polymerization are known to form electron-donor-acceptor complexes (EDA-complexes) with suitable acceptor molecules such as tetracyanethylene, chloranil, etc.

The electron affinities of carbon radicals, on the other hand, are comparable to those of typical acceptor molecules in known EDA-complexes.

It is therefore reasonable to consider the formation of this type of complex between polymer radicals and solvent molecules during free radical polymerization.

The consequences of such complex formation on polymerization kinetics are investigated. Equations are derived which will be used, in following papers, to interpret solvent effects in free radical polymerization.

* Mitteil. I und II: Makromol. Chem. 58 (1962) 188 und 68 (1963) 219.

** Diese Arbeit enthält Teile der Habilitationsschrift, Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich, 1965.

1. Einleitung

Die Kinetik nichtionischer Reaktionen in Lösung läßt sich bekanntlich in den meisten Fällen durch Gleichungen beschreiben, in welchen die Reaktionsgeschwindigkeit v als Funktion der Konzentrationen der Reaktionspartner dargestellt wird; so z. B. für eine bimolekulare Reaktion

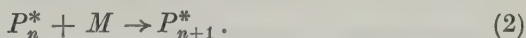


als

$$\frac{d[C]}{dt} = v = k_{II} [A] [B]. \quad (1)$$

Derartige Geschwindigkeitsgesetze sind auch, auf der Basis stoß-kinetischer Überlegungen, theoretisch untermauert. Es sei in diesem Zusammenhang z. B. an die Arbeiten von MOELWYN-HUGHES¹, FOWLER und GUGGENHEIM², sowie RABINOWITCH und WOOD³ erinnert. Ihrer Ableitung nach ist die Gültigkeit solcher Gesetze jedoch nur in verdünnten Lösungen zu erwarten. Eine weitere wesentliche Voraussetzung ist, daß keine Wechselwirkungen zwischen den Reaktionspartnern und ihrer Umgebung auftreten.

Im speziellen Fall der Radikalpolymerisation ist im allgemeinen keine der beiden Voraussetzungen erfüllt. Die wichtigste Teilreaktion bei diesem komplexen Kettenmechanismus ist bekanntlich die Kettenwachstumsreaktion, bei welcher Monomeres, M , an das Polymerradikal, P^* , angelagert wird:



Bei den üblichen, polymerisationskinetischen Untersuchungen macht der Reaktionspartner Monomeres sehr häufig einen großen Bruchteil der gesamten Reaktionslösung aus (z. B. 30 oder 50 Vol-%); häufig wird auch ohne Verdünnungsmittel polymerisiert, und die Kinetik „in Substanz“ wird dann mit jener „in Lösung“ verglichen.

Der Reaktionspartner P^* , andererseits, liegt stets in hinreichender Verdünnung vor (seine Konzentration dürfte 10^{-8} — 10^{-7} Mol selten überschreiten). Für eine so hochaktive Substanz, wie sie ein freies Kohlenstoffradikal darstellt, kann jedoch keineswegs vorausgesetzt werden, daß sie nicht mit den sie umgebenden Molekülen in Wechselwirkung tritt.

¹ MOELWYN-HUGHES, *Kinetics of Reactions in Solution*, 2. Aufl. Oxford 1947.

² R. H. FOWLER und E. A. GUGGENHEIM, „*Statistical Thermodynamics*“. Cambridge University Press, New York 1949.

³ E. RABINOWITCH und W. C. WOOD, *Trans. Faraday Soc.* **32** (1936) 1381.

In der Tat läßt sich denn auch die Kinetik der Radikalpolymerisation in Lösung mit den herkömmlichen Geschwindigkeitsausdrücken der Art von Gl. (2) nicht exakt beschreiben. In zahlreichen Arbeiten⁴⁻¹⁶ wurde auf Abweichungen hingewiesen, jedoch wurden bisher andere Ursachen, teils chemischer, teils physikalischer Natur, für die Deutung herangezogen, ohne daß jedoch eine befriedigende Lösung gefunden wurde.

In der vorliegenden Arbeit werden kinetische Gleichungen abgeleitet, welche den speziellen Bedingungen einer solchen Reaktion Rechnung tragen, und welche insbesondere die Wechselwirkung des Polymerradikals mit umgebenden Molekülen berücksichtigen. Es muß dabei teilweise auf frühere Arbeiten zurückgegriffen werden, in welchen die quantitative Berücksichtigung des Abbruchs durch Primärradikale¹⁰, sowie der Einfluß von Kombinations- und Disproportionierungsabbruch¹¹ ausführlich behandelt wurden. In nachfolgenden Arbeiten soll dann gezeigt werden, daß experimentelle Daten der Polymerisation in einer großen Anzahl von Lösungsmitteln sich widerspruchsfrei in den vorgeschlagenen Rahmen einpassen.

Das Prinzip der Wechselwirkung zwischen Polymerradikal und Umgebung, sowie die Auswirkung eines solchen Vorganges auf die Polymerisationskinetik wurde in einer vorangegangenen Mitteilung¹² bereits kurz erwähnt.

2. Art der Wechselwirkung

Der folgenden Ableitung kinetischer Gleichungen wird die Annahme zugrunde gelegt, daß die Polymerradikale sich in ständiger Wechselwirkung mit benachbarten Molekülen befinden. In Substanz sind dies immer Monomermoleküle, in Lösung können es auch Lösungsmittelmoleküle sein. Je nachdem, ob die Wechselwirkung des Radikals mit dem Lösungsmittel stärker oder geringer ist als jene mit dem Monomeren, wird die mittlere Aufenthaltsdauer des Radikals in Monomer-

⁴ A. D. JENKINS, Trans. Faraday Soc. **54** (1958) 1885 (dort weitere Zitate).

⁵ W. H. STOCKMAYER und L. H. PEEBLES, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 2278.

⁶ D. B. ANDERSON, G. M. BURNETT und A. C. GOWAN, IUPAC Symposium on Macromolecular Chemistry, Moscow, 1960, Sect. II, p. 111.

⁷ P. E. M. ALLEN und C. R. PATRICK, Makromol. Chem. **48** (1961) 89.

⁸ K. KIRCHNER und F. PATAT, Makromol. Chem. **37** (1960) 251.

⁹ A. M. NORTH und G. A. REED, J. Polymer Sci. A **1** (1963) 1311 (dort weitere Zitate).

¹⁰ G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ, Makromol. Chem. **37** (1960) 71.

¹¹ G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ, Makromol. Chem. **68** (1963) 120.

¹² G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ, Makromol. Chem. **68** (1963) 219.

umgebung kürzer oder länger sein, als dem reinen Verdünnungsverhältnis entspricht. Da der Wachstumsschritt sich nur vollziehen kann, wenn sich das Radikal in Nachbarschaft des Monomeren befindet, resultiert daraus ein direkter Einfluß auf die Kinetik.

Für die zwischen Radikal und umgebenden Molekülen wirksamen Kräfte machen wir, in erster Näherung, Elektron-Donator-Acceptor (EDA)-Wechselwirkungen verantwortlich. EDA-Komplexe zwischen Neutralmolekülen sind seit langem bekannt. Seit MULLIKEN¹³ 1951 eine umfassende quantenchemische Theorie für diese Art der Wechselwirkung entwickelt hat, wurde das Gebiet von zahlreichen Autoren bearbeitet, und besonders von BRIEGLEB¹⁴ zusammenfassend dargestellt.

Die üblicherweise bei der Polymerisation verwendeten Lösungsmittel spielen bei solchen EDA-Komplexen häufig die Rolle von Donator-molekülen, so z. B. die Serie der substituierten Benzole (Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Xylol, Mesitylen), oder die ringförmigen Äther (Dioxan, Tetrahydrofuran usw.).

Andererseits haben Radikale relativ hohe Elektron-Affinitäten, welche sich sehr wohl mit jenen typischer Acceptor-Moleküle in EDA-Komplexen, wie Tetracyanäthylen oder Chloranil, vergleichen lassen. In Tab. 1 sind die Elektron-Affinitäten (E_A) von einigen Radikalen jenen typischer Acceptor-Moleküle gegenübergestellt. Wenn auch der E_A -Wert für das Polystyryl-Radikal nicht bekannt ist, so läßt sich doch abschätzen, daß er zwischen dem des Methyl- und dem des Triphenylmethyl-Radikals liegen dürfte. Es erweist sich somit als durchaus plausibel, für das Polystyryl-Radikal EDA-Wechselwirkung mit seiner Umgebung anzunehmen.

Tabelle. Elektron-Affinität E_A einiger Radikale und Acceptor-Moleküle

Radikal	E_A^{15} (eV)	Acceptor-Molekül	E_A^{14} (eV)
• OH	2,2	Tetracyanäthylen	1,6
• OC ₆ H ₅	1,0	Chloranil	1,35
• CH ₃	1,1	Jod (J ₂)	0,8
• C(C ₆ H ₅) ₃	2,1	Trinitrobenzol	0,6
Polystyryl-Radikal	1,6 ± 0,5*	Sauerstoff (O ₂)	0,15

* geschätzt.

¹³ R. S. MULLIKEN, J. chem. Physics **19** (1951) 514.

¹⁴ G. BRIEGLEB, „Elektron-Donator-Acceptor-Komplexe“, Springer Verlag, Berlin 1961.

¹⁵ H. O. PRITCHARD, Chem. Reviews **52** (1953) 529.

3. Neue Gleichung für die Wachstumsgeschwindigkeit

Die herkömmliche, der Gl.(1) entsprechende Geschwindigkeitsgleichung für die Kettenwachstumsreaktion Gl.(2) ist

$$v_w = k_w [P^*] [M], \quad (3)$$

wonach Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit und den Konzentrationen beider Reaktionspartner zu erwarten wäre. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, werden Beziehungen für Bruttogeschwindigkeit und Polymerisationsgrad, welche auf dieser Gl.(3) beruhen, nicht exakt von den experimentellen Daten befolgt.

Bei der Ableitung einer neuen Gleichung wird berücksichtigt, daß M häufig nicht in verdünnter Lösung vorliegt; ferner wird vorausgesetzt, daß P^* sich ständig in EDA-Wechselwirkung mit einem nächsten Nachbarmolekül befindet. Für die Gesamtkonzentration aller wachsenden Ketten im stationären Zustand gilt dann:

$$[P^*] = [P^*M] + [P^*S]. \quad (4)$$

Die beiden Spezies P^*M und P^*S sind hierbei Wechselwirkungs-paare oder „EDA-Komplexe“ zwischen Polymerradikal und Monomerem oder Lösungsmittel (S). Den möglichen Unterschieden in der Intensität der Wechselwirkung wird durch Einführen der Lebensdauer τ der EDA-Komplexe Rechnung getragen. Die stationären Konzentrationen beider Species sind dann proportional den eingesetzten Konzentrationen und den Lebensdauern τ , d. h.:

$$\frac{[P^*M]}{[P^*S]} = \frac{[M]\tau_M}{[S]\tau_S}. \quad (5)$$

(Einige zusätzliche Erläuterungen zu den Gl. (4) und (5) sind im Anhang gegeben.)

Da der Wachstumsschritt nur erfolgen kann, wenn P^* sich in Nachbarschaft von M befindet, ist die Wachstumsgeschwindigkeit proportional der Konzentration der Species P^*M :

$$v_w = k'_w [P^*M]. \quad (6)$$

Aus Gl.(4) und (5) folgt

$$[P^*M] = \frac{[M]\tau_M}{[S]\tau_S + [M]\tau_M} [P^*]. \quad (7)$$

Durch Einsetzen von Gl.(7) in (6) erhalten wir die neue Gleichung für den Kettenwachstumsvorgang:

$$v_w = k'_w [P^*] \frac{[M]\tau_M}{[S]\tau_S + [M]\tau_M}. \quad (8)$$

In dieser Gleichung ist die in kleiner Konzentration vorhandene Komponente P^* durch ihre Konzentration vertreten, der Reaktionspartner M jedoch durch seinen durch die τ -Werte modifizierten Molenbruch. Die Lösungsmittelabhängigkeit eines solchen Ausdrucks ist offensichtlich.

Für verdünnte Lösungen ($[M] \ll [S]$) geht Gl. (8) über in

$$v_w = \left\{ k'_w \frac{\tau_M}{[S] \tau_S} \right\} [M] [P^*]. \quad (9)$$

Für ein bestimmtes System M/S ist der Ausdruck in geschweiften Klammern konstant, d. h. Gl. (9) entspricht formal Gl. (1). Allerdings ist auch in diesem Fall noch mit einer Abhängigkeit des Geschwindigkeitsausdrucks von der Art des Lösungsmittels zu rechnen.

In Substanz ergibt sich aus Gl. (8):

$$v_{w, \text{Subst}} = k'_w [P^*]. \quad (10)$$

In früheren Arbeiten^{10,11,16} wurde, basierend auf der herkömmlichen Geschwindigkeitsgleichung

$$v_{w, \text{Subst}} = k_w [P^*] [M]_{\text{Subst}}, \quad (11)$$

die Geschwindigkeitskonstante k_w für Styrol und für Methylmethacrylat in Substanz bestimmt. Durch Vergleich von (10) und (11) ergibt sich:

$$k'_w = k_w [M]_{\text{Subst}}. \quad (12)$$

Unter Berücksichtigung dieser Beziehung kann im folgenden auf die früher bestimmten Konstanten k_w zurückgegriffen werden.

Um Gl. (8) in eine für die spätere Auswertung günstigere Form zu bringen, wird sie, unter Verwendung von (12), noch etwas umgeformt:

$$v_w = k_w [P^*] [M] \varphi_P^* \quad (13)$$

mit

$$\varphi_P^* = \frac{[M]_{\text{Subst}}}{[S] (\tau_S/\tau_M) + [M]}. \quad (13a)$$

In dieser Form unterscheidet sich der Geschwindigkeitsausdruck (13) von der herkömmlichen Gl. (3) lediglich durch ein Korrekturglied φ_P^* , welches den Wechselwirkungen des Radikals P^* mit seiner Umgebung Rechnung trägt.

Es sei erwähnt, daß man formal zu denselben Gleichungen gelangt, wenn man die Wechselwirkung der Polymerradikale mit ihrer Umgebung als Gleichgewichte formuliert:

$$\frac{[P^* M]}{[P^*]_{\text{frei}} [M]} = K_M \quad (14)$$

und

$$\frac{[P^* S]}{[P^*]_{\text{frei}} [S]} = K_S. \quad (15)$$

Anstelle von Gl. (5) erhält man dann:

$$\frac{[P^* M]}{[P^* S]} = \frac{[M] K_M}{[S] K_S}. \quad (16)$$

Unter der Voraussetzung, daß beide Gleichgewichte stark auf der Seite der Wechselwirkungspaare liegen, ist

$$[P^*]_{\text{frei}} \ll [P^* M] + [P^* S]. \quad (17)$$

Für die Gesamtkonzentration aller wachsender Ketten, welche sich aus der Stationaritätsbedingung ergibt, gilt daher ebenfalls Gl. (4). Man erhält somit die der Gl. (7) entsprechende Beziehung

$$v_w = k'_w [P^*] \frac{[M] K_M}{[S] K_S + [M] K_M}. \quad (18)$$

Die aus den Gl. (5) und (16) folgende formale Entsprechung der Verhältnisse der Lebensdauern und der Gleichgewichtskonstanten ist auch physikalisch sinnvoll. Sie bedeutet lediglich, daß bei zwei konkurrierenden Gleichgewichten die Zeit, welche der an beiden beteiligte Partner in jedem der Gleichgewichte „zubringt“, proportional der entsprechenden Gleichgewichtskonstante ist.

Prinzipiell wäre es auch denkbar, daß nur diejenigen Radikale, welche sich nicht in Wechselwirkung befinden, zur Wachstumsreaktion befähigt sind. Es wäre dann

$$v_w = k''_w [P^*]_{\text{frei}} [M]$$

mit

$$[P^*]_{\text{frei}} = [P^*]_{\text{total}} - ([P^* M] + [P^* S]).$$

Mit Hilfe der beiden Gleichgewichte (14) und (15) läßt sich leicht ableiten, daß das Korrekturglied φ^* in Gl. (13) unter dieser Voraussetzung die Form

$$\varphi_{P^*}^* = \frac{1 + K_M [M]_{\text{Subst}}}{1 + K_M [M] + K_S [S]}$$

annehmen würde. Bei Verwendung von

$$[M] = [M]_{\text{Subst}} - [S] \text{Vol}_S / \text{Vol}_M$$

(Vol_S und Vol_M = Molvolumina von S und M) folgt daraus:

$$\frac{1}{\varphi_{P^*}^*} = 1 + \frac{K_S - K_M \text{Vol}_S / \text{Vol}_M}{1 + K_M [M]_{\text{Subst}}} [S] = 1 + \text{const} [S].$$

Da diese leicht überprüfbare Beziehung in keinem Fall durch die Experimente bestätigt wird, wird diese Annahme im folgenden nicht weiter behandelt.

4. Gleichung für die Startgeschwindigkeit

Ebenso wie für das Polymerradikal (P^*) muß auch für das Initiatorradikal (R^*) eine Wechselwirkung mit der Umgebung angenommen werden. In Analogie zu Gl. (6) führt diese Annahme zu der neuen Gleichung für die Startgeschwindigkeit in Lösung:

$$v_{st} = k'_{st} [R^* M], \quad (19)$$

anstelle von

$$v_{st, \text{Subst}} = k_{st} [R^*] [M]_{\text{Subst}}. \quad (20)$$

Daraus folgt, in derselben Weise wie oben:

$$v_{st} = k_{st} [R^*] [M] \varphi_R^* \quad (21)$$

mit

$$\varphi_R^* = \frac{[M]_{\text{Subst}}}{[S] (\tau'_S/\tau'_M) + [M]}. \quad (21a)$$

(Die τ' sind die Lebensdauern der Stoßpaare Initiatorradikal—Monomer bzw. Initiatorradikal—Lösungsmittel.)

Andererseits kann aber v_{st} immer durch die Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators I ausgedrückt werden:

$$v_{st} = f \cdot 2 k_z [I]. \quad (22)$$

Die Radikalausbeute f gibt dabei an, welcher Bruchteil der insgesamt entstehenden Primärradikale Ketten startet.

5. Gleichung für das τ -Verhältnis

Das „ τ -Verhältnis“, τ_S/τ_M [vgl. Gl. (13)], ist ein Maß für die Wechselwirkung des Polymerradikals mit dem Lösungsmittel im Vergleich zu derjenigen mit dem Monomeren. Sofern der angenommene Mechanismus das Reaktionsgeschehen wirklich zu beschreiben vermag, muß sich daher τ_S/τ_M für ein bestimmtes Monomer-Lösungsmittel-System als konstant erweisen, d.h. unabhängig von Verdünnungsverhältnis und Initiatorkonzentration. Um dies zu überprüfen, eignet sich am besten die aus Gl. (13a) folgende Beziehung:

$$\frac{1}{\varphi_P^*} \frac{[M]_{\text{Subst}}}{[M]} = 1 + \frac{\tau_S}{\tau_M} \frac{[S]}{[M]}. \quad (23)$$

Der Korrekturfaktor φ_P^* muß aus experimentellen Daten ausgerechnet werden. Bei graphischer Darstellung von $[M]_{\text{Subst}}/\varphi_P^* [M]$ gegen $[S]/[M]$ ergibt sich das τ -Verhältnis als Steigung einer Geraden.

6. Gleichung für das Korrekturglied φ_P^*

Zur Bestimmung von φ_P^* aus experimentellen Daten ergeben sich zwei Möglichkeiten. Die erste geht von Gl. (13) aus. Die Gesamtkonzentration der Polymerradikale, $[P^*]$, wird hierin nach der üblichen Stationaritätsmethode, und unter Verwendung von Gl. (22) ersetzt¹⁰. Außerdem wird die Tatsache verwendet, daß bei üblicher Polymerisation (Polymerisationsgrad $P > 100$) die Wachstumsgeschwindigkeit gleich der experimentellen Bruttogeschwindigkeit, v_{Br} , gesetzt werden kann:

$$v_{Br} \equiv - \frac{d[M]}{dt} = v_w. \quad (24)$$

Man erhält dann:

$$\varphi_P^* = \frac{v_{Br} k_{ab}^{0,5}}{k_w (f 2 k_z [I])^{0,5} [M]}. \quad (25)$$

Außer der Bruttogeschwindigkeit müssen somit auch das Konstantenverhältnis k_w^2/k_{ab}^* , die Konstante k_z , sowie die Radikalausbeute f des Initiators bekannt sein, um φ_P^* , und damit das τ -Verhältnis nach diesem Verfahren ausrechnen zu können.

Gl. (25) vernachlässigt den Abbruch durch Primärradikale, und ist dadurch generell auf das Gebiet niederer Initiatorkonzentrationen beschränkt¹⁰.

Zuverlässiger ist die folgende, zweite Methode, um zu φ_P^* zu gelangen; allerdings erfordert sie auch größeren Aufwand. Außer der Bruttogeschwindigkeit wird auch der Polymerisationsgrad benötigt. Ferner müssen in dem zu untersuchenden System bei mehreren Verdünnungsverhältnissen je eine Reihe von Messungen bei verschiedener Initiatorkonzentration vorliegen.

In einer früheren Arbeit¹¹ leiteten wir eine Beziehung zwischen Polymerisationsgrad und Bruttogeschwindigkeit für die Substanzpolymerisation ab. Wir verwendeten dabei das Viskositätsmittel des Polymerisationsgrades, auf dessen Vorteile gegenüber anderen Mittelwerten bereits mehrfach hingewiesen wurde¹⁶⁻¹⁸. Die Beziehung lautet:

$$P_{\eta, \text{Subst}} = F_1 \left(\frac{w_1}{w_1 + w_2}; a \right) \frac{k_w^2 [M]^2_{\text{Subst}}}{k_{ab} v_{Br, \text{Subst}}} - F_2 \left(\frac{w_1}{w_1 + w_2}; a \right) \frac{k_w k'_{ab}}{k_{ab} k_{st}}. \quad (26)$$

* In den bereits erwähnten Arbeiten^{10, 11, 16} wurde über die Bestimmung von k_w^2/k_{ab} in Substanz berichtet (vgl. Abschnitt 3 dieser Arbeit). Es wird hier in erster Näherung angenommen, daß der Kettenabbruch, als Radikal-Radikal-Reaktion, von den hier besprochenen Effekten unbeeinflusst bleibt.

¹⁶ G. V. SCHULZ, G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ, Z. physik. Chem. Neue Folge **27** (1961) 1.

Bei der Ableitung dieser Gleichung wurde der Abbruch durch Primärradikale berücksichtigt (Geschwindigkeitskonstante k'_{ab}). Ferner wurde die Gleichung durch Einführung der beiden tabellierten¹¹ Funktionen $F_1 \{w_1/(w_1 + w_2); a\}$ und $F_2 \{w_2/(w_1 + w_2); a\}$ für beliebige Verhältnisse von Disproportionierungs- und Kombinationsabbruch anwendbar gemacht (w_1 und w_2 sind die Bruchteile der disproportionierten und kombinierten Moleküle; a ist der Exponent der Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung).

Für die hier zu besprechenden Probleme ist es wichtig, daß die Funktionen F_1 und F_2 für ein bestimmtes Polymeres bei einer bestimmten Temperatur Konstanten sind¹¹.

Bei der Ableitung der Gl. (26) wurden die beiden für Substanzpolymerisation gültigen Gl. (11) und (20) verwendet. Wenn an ihrer Stelle die beiden für die Lösungspolymerisation abgeleiteten Gl. (13) und (21) in die Ableitung eingeführt werden, so erhält man anstelle der Gl. (26) die entsprechende, für die Lösungspolymerisation gültige Beziehung. Die Ableitung soll im einzelnen hier nicht wiederholt werden; es sei auf die zitierte Arbeit verwiesen. Das Ergebnis lautet:

$$P_\eta = F_1 \frac{k_{io}^2}{k_{ab}} \varphi_P^{*2} \frac{[M]^2}{v_{Br}} - F_2 \frac{k_{io} k'_{ab} \varphi_P^*}{k_{ab} k_{st} \varphi_R^*} . \quad (27)$$

Da für ein bestimmtes Monomer-Lösungsmittel-System sowohl φ_P^* als auch φ_R^* nur vom Verdünnungsverhältnis abhängen [vgl. Gl. (13a) und (21a)], ist zu erwarten, daß bei graphischer Darstellung von P_η gegen $[M]^2/v_{Br}$, bei konstanter Monomerkonzentration, aber variiert Initiatorkonzentration, sich eine Gerade ergibt, welche einen negativen Ordinatenabschnitt aufweist. Für Serien von Messungen mit verschiedenen Verdünnungsverhältnissen jedoch wird sich ein Fächer von Geraden ergeben, wobei die Steigungen proportional φ_P^{*2} , die negativen Ordinatenabschnitte proportional φ_P^*/φ_R^* sind.

Einen derartigen Fächer von Geraden haben wir bereits früher¹⁰ veröffentlicht, ohne ihn seinerzeit jedoch befriedigend deuten zu können. Er ergab sich bei der Darstellung von Messungen der Polymerisation von Styrol in Benzol nach der für Substanz gültigen Gl. (26). Über ähnliche Befunde bei einer Reihe von Lösungsmitteln wird in den folgenden Arbeiten dieser Serie berichtet.

¹⁷ G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ, Fortschr. Hochpolym. Forsch. **2** (1961) 496.

¹⁸ G. HENRICI-OLIVÉ, S. OLIVÉ und G. V. SCHULZ, J. Polymer. Sci. **56** (1962) 233.

Die Steigungen der erwähnten Geraden nach Gl. (27) betragen:

$$A_{L\delta s} = F_1 \frac{k_w^2}{k_{ab}} \varphi_P^{*2}.$$

Die Steigung einer entsprechenden Darstellung von Messungen in Substanz nach Gl. (26) beträgt

$$A_{\text{Subst}} = F_1 \frac{k_w^2}{k_{ab}}.$$

Durch Division der beiden experimentell zugänglichen Werte lassen sich also F_1 und k_w^2/k_{ab} eliminieren, wodurch sich die genaue Kenntnis dieser Daten erübrigt. Man erhält:

$$\left(\frac{A_{L\delta s}}{A_{\text{Subst}}} \right)^{0,5} = \varphi_P^*. \quad (28)$$

Es ist jedoch zu beachten, daß die Gl. (26–28) nur gültig sind, wenn Übertragungsreaktionen vernachlässigt werden können. Wenn mit Kettenübertragung gerechnet werden muß, empfiehlt sich auf jeden Fall die Anwendung der zuerst geschilderten Methode [Gl. (25)].

Theoretisch sollte mit Hilfe von Gl. (27) auch eine Aussage über φ_R^* , und somit [nach Gl. (21a)] über τ'_s/τ'_M zu gewinnen sein. Da $F_1 k_w^2/k_{ab}$ und $F_2 k_w k'_{ab}/k_{ab} k_{st}$ nach Gl. (26) aus Messungen in Substanz zugänglich sind, ferner φ_P^* bei Kenntnis von τ_s/τ_M berechnet werden kann, verbleibt φ_R^* als einzige Unbekannte in Gl. (27). Praktisch erweist sich jedoch der zweite Term in Gl. (27) als sehr viel kleiner als der erste, so daß geringe Fehler in den experimentellen Größen, P_η und v_B , sich sehr stark auf die Berechnung von φ_R^* auswirken. Bei der derzeitigen Meßgenauigkeit läßt sich daher höchstens eine grob qualitative Abschätzung über τ'_s/τ'_M erhalten.

7. Wechselwirkungsenergie

Unterschiede in den Lebensdauern τ_M und τ_S der beiden Species P^*M und P^*S können, nach den hier vorgelegten Vorstellungen, auf verschiedene Wechselwirkungsenergie zurückgeführt werden. Es ist anzunehmen, daß das τ -Verhältnis über den BOLTZMANN-Faktor mit der Energiedifferenz $\Delta G_M - \Delta G_S$ der Wechselwirkungspaare zusammenhängt. Daß es sich dabei um die freie Energie handelt, ergibt sich besonders zwanglos aus der Gleichgewichtsbehandlung des Problems [Gl. (14 und 15)]:

$$-\ln K_M = \frac{\Delta G_M}{RT} \quad (29)$$

$$-\ln K_S = \frac{\Delta G_S}{RT}. \quad (30)$$

Hieraus folgt:

$$\frac{K_S}{K_M} \equiv \frac{\tau_S}{\tau_M} = e^{(\Delta G_M - \Delta G_S)/RT} \quad (31)$$

Gl.(31) gestattet die Berechnung der Differenz der freien Energien, $\Delta G_M - \Delta G_S$, und somit Vergleich mit entsprechenden Daten für bekannte EDA-Molekülkomplexe.

8. Schlußbemerkung

Formal kann das in Gl.(13) eingeführte, die Wechselwirkung berücksichtigende Korrekturglied φ_P^* einem Aktivitätskoeffizienten gleichgesetzt werden. Die Tatsache, daß die experimentell zu beobachtenden Effekte nicht mit der thermodynamischen Güte des Lösungsmittels für das betreffende Polymere symbar verlaufen¹⁹, zeigt jedoch, daß es sich dabei nicht um Aktivitäten im Sinne der FLORY-HUGGINSschen Theorie handeln dürfte. Vielmehr scheint der Makromolekül-Charakter der Polymerradikale für die zu untersuchenden Lösungsmittelleffekte keine Bedeutung zu haben. Man könnte φ_P^* eher mit den Aktivitätskoeffizienten vergleichen, welche bei niedermolekularen ionischen Reaktionen auftreten. Anstelle der elektrostatischen Kräfte der „Ionenwolken“ treten hier Wechselwirkungen des Molekülorbitals (MO), in welchem sich das ungepaarte Elektron des Radikals befindet, mit symmetriemäßig und energetisch geeigneten MO's der Lösungsmittelmoleküle. Von dem Idealziel, die bisher empirisch bestimmten Lösungsmittelleffekte aus den Daten der Elektronenkonfigurationen von Monomeren und Lösungsmittel voraussagen zu können, sind wir jedoch noch weit entfernt.

Anhang

Erläuterungen zu Gl.(4) und (5)

Eine generell gültige Theorie über den flüssigen Zustand besteht bekanntlich noch nicht (siehe z.B. BENSON²⁰). Man stellt sich aber allgemein vor, daß der Platzwechsel der einzelnen Moleküle ermöglicht wird durch „Löcher“ bzw. „Fehlstellen“ in der Flüssigkeit.

Ein Polymerradikal in Lösung befindet sich stets umgeben von mehreren Molekülen, seien es Monomer- oder Lösungsmittelmoleküle, und eventuell von Fehlstellen. Bei Platzwechsel wird es in eine neue Umgebung „gestoßen“.

¹⁹ Mitteil. IV dieser Serie, Z. physik. Chem. Neue Folge, im Druck.

²⁰ S. W. BENSON, „The Foundation of Chemical Kinetics“, McGraw-Hill, New York 1960, S. 493.

EDA-Wechselwirkung kann aber offensichtlich nur in einer bevorzugten Position (oder möglicherweise einer bestimmten, begrenzten Anzahl von Positionen) zustande kommen, nämlich dann, wenn die für die Wechselwirkung wesentlichen Molekülorbitale des Acceptors und des Donators in einer bestimmten Orientierung zueinander vorliegen. Bloße Nachbarschaft genügt somit nicht zur Ausbildung des Komplexes.

Auf dieser Überlegung basieren einige Voraussetzungen für die hier vorgetragenen Vorstellungen.

1. Das Polymerradikal wird nicht gleichzeitig mit mehr als einem seiner nächsten Nachbarn in EDA-Wechselwirkung stehen. (Diese Voraussetzung ist nicht streng notwendig, vereinfacht aber die Gleichungen.)

2. Die Lebensdauer einer Nachbarschaft mit EDA-Wechselwirkung (d. h. die Lebensdauer τ eines Komplexes) ist so wesentlich größer, als die Lebensdauer einer Nachbarschaft ohne EDA-Wechselwirkung, daß der Bruchteil der Zeit, während dessen das Polymerradikal „frei“ ist, vernachlässigt werden kann gegenüber der Zeit, in welcher es sich in Wechselwirkung mit M oder S befindet. Dies ist ausgesagt in [vgl. Gl. (4)]:

$$[P^*]_{\text{frei}} \ll [P^*M] + [P^*S] \simeq [P^*]_{\text{gesamt}}.$$

3. Die oben erwähnte Notwendigkeit einer bestimmten Orientierung zwischen Donator und Acceptor läßt sich näherungsweise umdeuten zu der Aussage, daß eine bestimmte Stelle des M - oder S -Moleküls dem Radikal zugewendet sein muß, damit EDA-Wechselwirkung eintreten kann. Wird pro Molekül nur eine solche Stelle vorausgesetzt (oder eine bestimmte, begrenzte Anzahl, z. B. 2), so folgt daraus, daß das Verhältnis $[P^*M]/[P^*S]$ dem Verhältnis der *Zahlen* der vorhandenen Moleküle M und S proportional ist, nicht aber dem Verhältnis der Volumina, der Größen oder der Oberflächen der beiden Sorten von Molekülen, d. h. [vgl. Gl. (5)]:

$$\frac{[P^*M]}{[P^*S]} \sim \frac{[M]}{[S]}.$$

Kinetische Studien bei der strahlenchemischen Carboxylierung von Methanol *

Von

F. GÜTLBAUER ** und N. GETOFF

Institut für Radiumforschung und Kernphysik der Österreichischen Akademie
der Wissenschaften, Wien

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 13. August 1965)

Zusammenfassung

Aus experimentellen Daten bei der Carboxylierung von Methanol zu Glykolsäure mittels ^{60}Co -Gamma-Strahlen wurden einige Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnet.

Diese sind: $k_{\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}} = 3 \cdot 10^8 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, $k_{\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2} = 5 \cdot 10^8 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ und $k_{\text{CO}_2 + \text{H}} < 8 \cdot 10^8 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Einleitung

Die Kenntnis von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erlaubt dem Strahlenchemiker, aus der Vielzahl der durch ionisierende Strahlung gestarteten Reaktionen eines Systems einige wenige für den Gesamtumsatz als besonders wichtig zu erkennen. Bei den meisten Reaktionen sind nur relative Geschwindigkeitskonstanten bekannt. In den letzten Jahren wurden jedoch einige absolute k -Werte bestimmt, die bei vielen strahlenchemischen Studien von besonderer Notwendigkeit sind. Durch die Anwendung von pulsierenden Elektronen mit einer Pulsdauer von $< \mu\text{sec}$ wurde in Kombination mit der s.g. *kinetischen Spektroskopie* (siehe z. B. ^{1,2}) die Bestimmung absoluter Reaktions-

* Ein Teil dieser Arbeit wurde am Institut für Chemie, Reaktorzentrum Seibersdorf, durchgeführt.

** Gegenwärtige Adresse: Institut für Chemie, Reaktorzentrum Seibersdorf, Wien VIII, Lenaug. 10.

¹ S. GORDON, E. J. HART, M. S. MATHESON, J. RABANI und J. K. THOMAS, *Discuss. Faraday Soc.* **36** (1963) 193.

² J. P. KEENE, *Discuss. Faraday Soc.* **36** (1963) 304.

geschwindigkeitskonstanten, insbesondere der solvatisierten Elektronen ($e^- \cdot aq$) mit verschiedenen Stoffen ermöglicht. Dazu haben auch verschiedene, hier nicht näher behandelte ESR-Untersuchungen beigetragen.

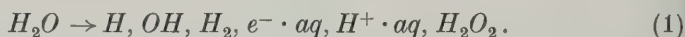
In der vorliegenden Arbeit werden einige Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die bei der strahlenchemischen Carboxylierung von Interesse sind, berechnet.

Der Mechanismus der strahlenchemischen Carboxylierung in kohlensauren wäßrigen Lösungen wurde schon früher an einigen Modellsustanzen eingehend studiert³⁻⁸. Diese Untersuchungen zeigten, daß die bei der strahleninduzierten Carboxylierung von Methanol zu Glykolsäure erhaltenen Ergebnisse sich für kinetische Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten heranziehen lassen⁷.

2. Allgemeines über die strahlenchemische Carboxylierung

Zunächst sollen die für die strahlenchemische Carboxylierung wichtigen Reaktionen kurz zusammengefaßt werden.

In verdünnten wäßrigen Lösungen übernimmt das Wasser als Hauptkomponente des Systems praktisch die gesamte absorbierte Energie der ionisierenden Strahlung und verursacht dabei die Bildung energiereicher Primärprodukte⁹:



In der Reaktion der hierbei entstandenen Radikale H und OH , sowie des Radikalions ($e^- \cdot aq$) mit den gelösten Stoffen besteht die „indirekte Wirkung“ der Strahlung auf die im Wasser befindlichen Komponenten.

Im speziellen Fall des Dreikomponentensystems Wasser—Kohlendioxid—organische Verbindung ergäben sich bei dieser indirekten Strahlenwirkung eine Anzahl von Reaktionen und damit eine überaus schwierige Deutung des Reaktionsablaufes, wenn nicht einige dieser Reaktionen durch hohe Werte der Geschwindigkeitskonstanten besonders begünstigt würden. So wird die Kohlendioxidmolekel nur von den

³ M. SIMIC, G. SCHOLES und J. WEISS, *Nature* [London] **188** (1960) 1019.

⁴ N. GETOFF, *Discuss. Faraday Soc.* **36** (1963) 314.

⁵ F. GÜTLBAUER und N. GETOFF, *Radiochim. Acta* **3** (1964) 1.

⁶ F. GÜTLBAUER und N. GETOFF, *Int. J. Appl. Rad. Isotopes* **16** (1965) 199.

⁷ F. GÜTLBAUER und N. GETOFF, *Int. J. Appl. Rad. Isotopes*, im Druck.

⁸ N. GETOFF, F. GÜTLBAUER und G. O. SCHENCK, im Druck.

⁹ N. GETOFF, *Z. Naturforschung* **17b** (1962) 751.

beiden reduzierend wirkenden Primärprodukten (H und $e^- \cdot aq$) der Wasserradiolyse strahlenchemisch umgewandelt^{9,10}:

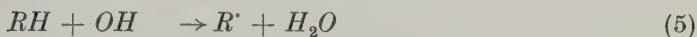
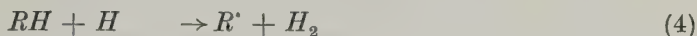


$$k_2 = 7,67 \cdot 10^9 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ nach } ^1$$



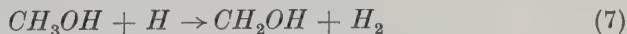
Wie in dieser Arbeit gezeigt werden soll, verläuft Reaktion (3) jedoch wesentlich langsamer als Reaktion (2), so daß Kohlendioxid vorwiegend durch die gelösten Elektronen reduziert wird.

Andererseits reagieren organische Verbindungen häufig mit den H - und OH -Radikalen bedeutend schneller als mit den gelösten Elektronen:



Demnach muß Reaktion (6) erst bei höheren Konzentrationen an organischem Stoff berücksichtigt werden, denn erst dann ist die organische Verbindung konkurrenzfähig mit der Kohlendioxidmolekel nach Reaktion (2). Es gilt daher vielfach die vereinfachte Feststellung für das Dreikomponentensystem, daß die gelösten Elektronen vorwiegend mit dem Kohlendioxid, die beiden Radikale (H und OH) mit der organischen Verbindung reagieren.

Bei Verwendung von Methanol als Modells substanz werden die für die Bildung von Glykolsäure bedeutsamen Reaktionen weiter reduziert, da für die der Reaktion (4) entsprechenden Reaktion (7) eine relativ langsame Geschwindigkeitskonstante ermittelt wurde:



$$k_7 = 2 \cdot 10^6 \text{ Mol}^{-1} \text{sec}^{-1} \text{ nach } ^{11}.$$

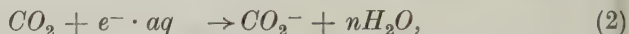
Der Einbau des Kohlendioxids in organische Moleküle wird nach dem bisher Gesagten in einfachster Weise folgendermaßen zu formulieren sein:



¹⁰ N. GETOFF, G. SCHOLES und J. WEISS, Tetrahedron Letters **18** (1960) 17.

¹¹ J. RABANI, Z. physik. Chem. **66** (1962) 361.

Bei der strahlenchemischen Carboxylierung von Methanol werden unter Berücksichtigung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten die beiden Ausgangsstoffe vorwiegend folgende Reaktionen eingehen:



Die Kombination der beiden dadurch gebildeten Radikale führt dann zur Bildung der Glykolsäure:



3. Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Das System ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2$) ist wegen seiner geringen Anzahl von Reaktionen, die berücksichtigt werden müssen, besonders geeignet für kinetische Studien beim Carboxylierungsprozeß.

So läßt sich für die bisher nur abgeschätzte Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (9) auf Grund einfacher Überlegungen und unter Heranziehung der experimentellen Daten in Abb. 1 ein genauer Wert ermitteln. Diese Abbildung zeigt die Glykolsäurebildung in

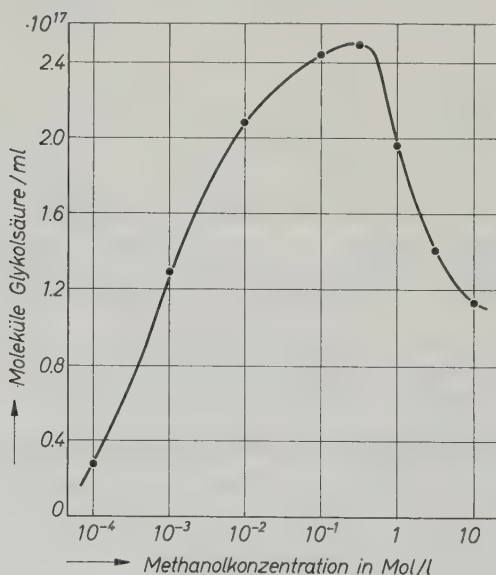
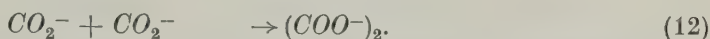


Abb. 1. Bildung von Glykolsäure aus kohlendioxidgesättigter, wäßriger Methanollösung in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration; pH = 4,5.
Dosis: $1,24 \cdot 10^{19}$ eV/ml, Dosisleistung: $6,6 \cdot 10^{19}$ eV/ml/h

Abhängigkeit von der Methanolkonzentration. Ihr Kurvenverlauf weist ein Maximum bei der Methanolkonzentration von $5 \cdot 10^{-1}$ Mol/l auf und wurde schon früher diskutiert⁸. Die Ausbeute der nach Reaktion (10) gebildeten Glykolsäure wird nur dann ein Maximum erreichen, wenn die Konzentration der (CO_2^-) -Radikationen und der CH_2OH -Radikale gleich groß ist, während dessen beim Überschuß eines dieser beiden Radikale die Dimerisationsreaktionen (11) und (12) bedeutend werden, wie in ⁷ gezeigt worden ist:



Diese beiden Radikale werden dann in gleicher Konzentration gebildet, wenn die Wahrscheinlichkeiten des Ablaufes der Reaktion (2) und (9) gleich groß sind. Diese Aussage läßt sich mathematisch formulieren:

$$k_2 \cdot C_{CO_2} = k_9 \cdot C_{CH_2OH}. \quad (13)$$

Daraus errechnet sich mit Hilfe von:

$$k_2 = 7,67 \cdot 10^9 \text{ Mol}^{-1}\text{sec}^{-1} \text{ nach } ^1$$

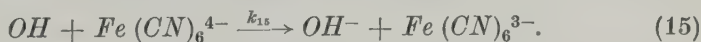
$$CO_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l bei } pH = 4,5$$

$$CH_3OH = 5 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/l}$$

beim Maximum der Glykolsäurebildung nach Abb.1 eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von:

$$k_9 = 3 \cdot 10^8 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}. \quad (14)$$

Dieser Wert stimmt mit der Annahme von GORDON et al.¹ überein, wonach $k_9 \geq 1 \cdot 10^8 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ist, sowie mit dem von HUGHES und WILLIS¹² berechneten k_{15}/k_9 -Verhältnis von ≈ 18 :



Auf Grund der von RABANI und STEIN¹³ für Reaktion (15) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten von $k_{15} = 2 \cdot 10^9 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ errechnet sich nämlich aus dem obigen Verhältnis ein Wert für k_9 zu $\sim 1 \cdot 10^8 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$. Somit wird der von uns erhaltene k_9 -Wert in Gl. (14) bestätigt.

¹² G. HUGHES und WILLIS, Discuss. Faraday Soc. **36** (1963) 223.

¹³ J. RABANI und G. STEIN, Trans. Faraday Soc. **58** (1962) 2150.

Die Übersichtlichkeit des Mechanismus der strahlenchemischen Carboxylierung von Methanol gestattet auch die Geschwindigkeitskonstante für Reaktion (10) zu berechnen:



Es läßt sich folgender mathematische Ansatz aufstellen:

$$\frac{dx}{dt} = k_{10} \cdot C_{CH_2OH} \cdot C_{CO_2^-} \quad (16)$$

x = gebildete Glykolsäure in Mol/l, t = Reaktionszeit.

Wie bereits oben festgestellt wurde, ist unter den Bedingungen beim Maximum des Kurvenverlaufes in Abb. 1 $C_{CH_2OH} = C_{CO_2^-}$ und nach GORDON et al.¹ $C_{CO_2^-} = 10^{-5}$ Mol/l. Für dx/dt ergibt sich aus dem Anfangs- G -Wert von 2,1 für die Glykolsäureausbeute nach ⁷ ein Wert von:

$$\frac{dx}{dt} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{sec}^{-1} \quad (17)$$

Daraus errechnet sich mit Hilfe von Gl. (16) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu:

$$k_{10} = 5 \cdot 10^8 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \quad (18)$$

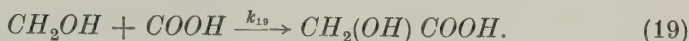
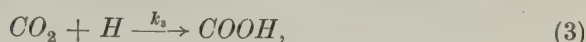
Der G -Wert von 2,1 für die Glykolsäurebildung erlaubt schließlich, einen oberen Grenzwert für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (3) anzugeben. In einer anderen Arbeit¹⁴ über die pH - und Dosisabhängigkeit von $G_{e^- \cdot aq}$ wurde von uns aus experimentell erhaltenen Daten ein $G_{e^- \cdot aq} \geq 2,0$ bei $pH = 4,5$ berechnet. Bei diesem pH -Wert werden die gelösten Elektronen in wäßriger, kohlensaurer 0,1 m Methanollösung nach Reaktion (2) praktisch nur von den Kohlendioxidmolekeln zu (CO_2^-) -Radikationen umgewandelt, die hierauf nach Reaktion (10) zur Bildung von Glykolsäure führen:



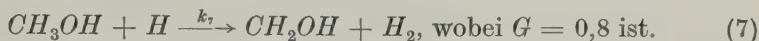
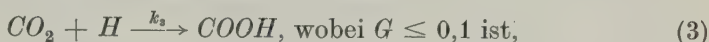
Demnach wäre als untere Grenze für die Glykolsäurebildung ein G -Wert von 2,0 zu erwarten, dem ein experimentell erhaltener G - (Glykolsäure-)Wert von 2,1 bei $pH = 4,5$ gegenübersteht. Die Differenz

¹⁴ G. GÜTLBAUER und N. GETOFF, in Vorbereitung.

von 0,1 wäre demgemäß der Beitrag von Reaktion (3) und (19) zur Glykolsäurebildung und stellt einen oberen Grenzwert dafür dar:



Die nach Reaktion (1) bei $p\text{H} = 4,5$ gebildeten Wasserstoffatome ($G_{\text{H}} = 0,9$ nach ¹⁵) reagieren daher wie folgt:



Daraus ergibt sich das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten (W_3/W_7) für die Reaktionen (3) und (7) wie folgt:

$$\frac{W_3}{W_7} < \frac{1}{8} > \frac{k_3 \cdot C_{\text{CO}_2}}{k_7 \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}}}. \quad (20)$$

Durch Einsetzen der bereits mitgeteilten Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen erhält man

$$k_3 < 8 \cdot 10^6 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}. \quad (21)$$

Den gleichen oberen Grenzwert erhält man bei Berechnung von k_3 aus dem Wettbewerb der beiden Reaktionen (3) und (19) um die Wasserstoffatome.

Wir danken Frau Prof. Dr. B. KARLIK für das rege Interesse an dieser Arbeit und Herrn Prof. Dr. H. NOWOTNY für wertvolle Ratschläge und fruchtbare Diskussionen. Einer von uns (N. GETOFF) dankt auch dem Bundeskanzleramt, Verstaatlichte Unternehmungen (Sektion IV) für die finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen.

¹⁵ J. H. BAXENDALE, J. K. THOMAS und T. WOODWARD, siehe Ref. Nr. 176 in Ann. Rev. Physic. Chem. **13** (1962) 97.

Chemical Effects of the Transformation $^{82m}\text{Br} \xrightarrow{IT} ^{82}\text{Br}$ in Various Liquid Aromatic Compounds

By

MARIA I. STAMOULI and NICHOLAS A. KATSANOS

Department of Chemistry
Nuclear Research Center "Democritus"
Aghia Paraskevi Attikis, Greece

(Received August 23, 1965)

The chemical effects of the isomeric transition $^{82m}\text{Br} \rightarrow ^{82}\text{Br}$ have been studied in benzene, fluorobenzene, chlorobenzene, bromobenzene, iodobenzene and nitrobenzene, at various molecular bromine concentrations. In the halobenzenes a large fraction of the organic retention results from displacement of the halogen atom by ^{82}Br and this fraction is higher the smaller the strength of the carbon-halogen bond. Retention values depend also on the amount of Br_2 present being lower at higher mole fraction of Br_2 . The results are consistent with the hypothesis that organic retention, especially in the form of $\text{C}_6\text{H}_5 ^{82}\text{Br}$, is mainly due to reactions of thermalized radiobromine ions in an unusual reduced state with the molecules of the surrounding medium.

Introduction

A new isomer of bromine, ^{82m}Br , has been discovered recently^{1,2} which decays by isomeric transition to ^{82}Br . Reported half-lives are 6.20¹ and 6.05² min. The ratio of ^{82}Br produced from the isomeric state to the ^{82}Br produced directly was found to be 9.0 ± 0.3 , indicating that 90% of the ^{82}Br is produced via the isomer. This means that the effects which so far were ascribed only to activation by the reaction $^{81}\text{Br}(n, \gamma) ^{82}\text{Br}$ are also due, to a large extent, to activation by the process $^{82m}\text{Br} \xrightarrow{IT} ^{82}\text{Br}$. This is because in most ^{82}Br studies irradiation times and times of standing before analysis were long compared with the half-life of ^{82m}Br .

¹ J. F. EMERY, J. Inorg. Nuclear Chem. **27** (1965) 903.

² O. U. ANDERS, Physic. Rev. **138B** (1965) 1.

Some post-irradiation reactions in irradiated bromobenzene observed earlier³ were partly explained as due to the isomeric transition of ^{82m}Br . In a previous communication⁴ the separate effects due to the above mentioned isomeric transition and to the reaction $^{81}\text{Br}(n, \gamma) ^{82m}\text{Br}$ in *n*-propyl bromide were reported.

It would be interesting to study the effects of activation only by the isomeric transition $^{82m}\text{Br} \rightarrow ^{82}\text{Br}$, free from those due to (n, γ) reactions and also free from any possible influence of the accompanying gamma radiation. This could be accomplished by short irradiation of molecular bromine and subsequently leaving the ^{82m}Br so produced to decay in various organic media. This paper describes the results of such studies in benzene, fluorobenzene, chlorobenzene, bromobenzene, iodobenzene and nitrobenzene, for various bromine concentrations. The above series of compounds was chosen in order to ascertain any structural effects in the benzene ring on the fate of bromine atoms activated by the isomeric transition. Total organic retention of bromine as well as retention due to displacement of hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, iodine and the nitro-group by radiobromine have been measured.

Experimental

Materials

Benzene for spectroscopy, extra pure chlorobenzene and chemically-pure nitrobenzene were obtained from E. Merck A.G. Fluorobenzene, bromobenzene and iodobenzene were "puriss." products of Fluka A.G.

All above compounds before use were further purified by gas chromatography using a preparative carbowax 20M column.

Potassium bromide and sodium sulphite were "Analar" products of British Drug Houses Ltd.

"Pro analysi" carbon tetrachloride and chemically-pure bromine of E. Merck A.G. were used without further purification.

Neutron Irradiation

The ^{82m}Br activity was prepared by irradiating molecular bromine, in sealed Pyrex glass ampoules, in the pneumatic tube of the "Democritus" Center Research reactor. The neutron flux was ca. $10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$.

³ N. A. KATSANOS, (a) "Proceedings of the Symposium on Chemical Effects of Nuclear Transformations", I.A.E.A., Vienna 1965, Vol. I, p. 371; (b) J. chem. Soc. [London], 4751 (1965).

⁴ N. A. KATSANOS and M. I. STAMOULI, submitted for publication in Radiochim. Acta.

$\cdot \text{sec}^{-1}$ and the irradiation time was invariably 1 min. γ -Ray spectroscopy and half-life determinations 24 hr. after irradiation showed no other activity apart from that due to ^{82}Br .

Procedure

1 min. after irradiation a known volume of the irradiated bromine, taken with a micropipette, was thoroughly mixed with 2 ml. of the liquid organic compound being studied, and the solution was kept at room temperature and in the dark for 1.5 hr., when all ^{82m}Br decayed to ^{82}Br . At the end of this period the organic activity was separated from the inorganic radiobromine by extracting 0.5 ml. of the bromine solution with a two phase mixture of 2 ml. carbon tetrachloride and 5 ml. aqueous solution containing sodium sulphite (0.6 M) and potassium bromide (0.2 M). The separated organic phase was extracted a second time with 5 ml. of the above aqueous solution, it was then dried overnight with anhydrous calcium sulphate, and from the extracted and dried organic liquid 1 ml. was transferred in a small Pyrex glass stoppered tube for counting. Retention values were calculated by comparison with the total bromine activity of the solution which was determined by diluting 50 to 200 μl of the unextracted liquid in 1 ml. of carbon tetrachloride, 2 hr. after the preparation of the bromine solution, and counting it. Total activity determined after leaving the bromine solution for 24 hr. was found, within experimental error, to be the same with that determined after 2 hr. standing. Also this total activity was found to be equal to the sum of the activities of the organic and the aqueous phases. The total activity found after 2 hr. standing was used to calculate retentions throughout this work.

Retentions as $\text{C}_6\text{H}_5\text{}^{82}\text{Br}$ were determined by adding a known volume of carrier inactive bromobenzene to a known volume of the extracted organic liquid, and subjecting a portion of this to gas-chromatographic analysis. The active bromobenzene was trapped, under cooling at the end of the column, in 1 ml. inactive bromobenzene contained in a Pyrex collector tube. This was then directly counted.

Counting

All radioactivity measurements were made by γ -counting of ^{82}Br with a well type NaI (Tl) scintillation crystal, 24 hr. after irradiation, when ^{80m}Br and ^{80}Br would have decayed to a negligible amount. Retentions were calculated after suitable corrections had been made for dilutions and decay.

Results

To test whether any organic retention of ^{82}Br is produced by thermal reactions of bromine with the organic liquids, molecular bromine was irradiated for 1 min., left for 80 min. to ensure decay of all ^{82m}Br , and then dissolved in each organic liquid under study. The solutions were left for 2 hr. in the dark and then were extracted as described in the experimental section.

In benzene, fluorobenzene, chlorobenzene and bromobenzene the organic retention of ^{82}Br so produced was negligible (0.3 to 0.5% of the total ^{82}Br). In iodobenzene it amounted to $\sim 1.0\%$, while in nitrobenzene it was 4.8%. The retention in the form of $\text{C}_6\text{H}_5 ^{82}\text{Br}$ in the last case was 0.3%.

The chemical effects of the isomeric transition $^{82m}\text{Br} \rightarrow ^{82}\text{Br}$ in the various organic media are collected in Tab. 1 and 2. All retention values reported in these tables have been corrected to the midpoint of the 1 min. irradiation by dividing each of them by the factor $e^{-\lambda \cdot 1.5}$,

Table 1. Chemical Effects of $^{82m}\text{Br} \xrightarrow{IT} ^{82}\text{Br}$ in Benzene, Fluorobenzene and Chlorobenzene

Medium	Mole fraction of $\text{Br}_2 \cdot 10^2$	Total retention*		Retention as $\text{C}_6\text{H}_5 ^{82}\text{Br}^*$		Other products*	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Benzene	0.811	26.7	25.4	14.7	13.3	12.0	12.1
"	1.995	26.3	25.7	12.6	12.4	13.7	13.3
"	7.529	20.8	20.8	10.6	10.6	10.2	10.2
"	16.913	17.6	17.8	9.4	10.6	8.2	7.2
Fluorobenzene	0.852	32.0	31.0	12.3	11.5	19.7	19.5
"	2.103	28.4	27.8	9.4	9.1	19.0	18.7
"	7.914	23.0	22.8	8.5	9.0	14.5	13.8
"	17.690	18.6	—	4.8	—	13.8	—
Chlorobenzene	0.923	42.3	40.6	19.0	18.7	23.3	21.9
"	2.277	37.4	37.5	13.7	13.9	23.7	23.6
"	8.525	27.0	26.8	8.0	8.8	19.0	18.0
"	18.895	19.5	—	4.4	—	15.1	—

* Retention values are expressed as % of the total $^{82m}\text{Br} + ^{82}\text{Br}$.

(a) Mean values of two determinations differing in most cases by less than 0.5% in the total retentions, and by less than 1% in the $\text{C}_6\text{H}_5 ^{82}\text{Br}$ retentions. Extraction was made 1.5 hr. after the preparation of the bromine solution.

(b) Extraction was performed 24 hr. after the preparation of the bromine solution.

Table 2. Chemical Effects of $^{82m}\text{Br} \xrightarrow{IT} ^{82}\text{Br}$ in Bromobenzene, Iodobenzene and Nitrobenzene

Medium	Mole fraction of $\text{Br}_2 \cdot 10^2$	Total retention*		Retention as $\text{C}_6\text{H}_5 ^{82}\text{Br}^*$		Other products*	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Bromobenzene	0.936	46.1	46.3	26.6	29.5	19.5	16.8
"	2.310	41.7	41.1	21.1	21.0	20.6	20.1
"	8.630	31.1	30.9	15.4	15.4	15.7	15.5
"	19.110	21.9	20.9	9.1	9.4	12.8	11.5
Iodobenzene	1.015	37.1	37.0	28.3	27.2	8.8	9.8
"	2.499	34.8	35.5	25.8	25.8	9.0	9.7
"	9.298	25.8	25.9	18.5	18.9	7.3	7.0
"	20.400	19.4	19.3	13.6	13.2	5.8	6.1
Nitrobenzene	2.289	24.5	24.1	5.1	5.2	19.4	18.9
"	8.566	19.4	18.9	5.0	4.7	14.4	14.2

* Retention values are expressed as % of the total $^{82m}\text{Br} + ^{82}\text{Br}$.

(a) Mean values of two determinations differing in most cases by less than 0.5% in the total retentions, and by less than 1% in the $\text{C}_6\text{H}_5 ^{82}\text{Br}$ retentions. Extraction was made 1.5 hr. after the preparation of the bromine solution.

(b) Extraction was performed 24 hr. after the preparation of the bromine solution.

where λ is the decay constant of ^{82m}Br . It can be assumed that retentions so corrected correspond to the values which would have been obtained had the Br_2 been dissolved in the organic solvent instantaneously after an instantaneous irradiation.

Retention values calculated from different irradiations show that the results are reproducible to within the same experimental error as that resulting from different extractions after the same irradiation (see footnotes of Tables 1 and 2).

Discussion

The decay of ^{82m}Br goes through a 46 keV highly converted transition¹ (internal conversion coefficient $\alpha_k = 268$) and this means that a large fraction of ^{82}Br is produced with a positive charge. It would appear that the chemical effects of the isomeric transition reported in this paper are either due to ion-molecule reactions of these charged atoms with the surrounding medium or to reactions of the neutralized bromine atoms with the molecules of the medium. In the latter case one has to choose between hot-atom reactions (bromine atoms can

acquire kinetic energy from Coulombic repulsion due to partial neutralization) and simple free radical reactions of the bromine atoms after complete thermalization.

None of the above processes, however, explains our results satisfactorily. If ion-molecule reactions of positively charged bromine atoms were responsible for the chemical effects reported in Tables 1 and 2, then most probably these would be reactions between Br^+ and the molecules of the medium. This is because multiply charged bromine atoms would be neutralized to the $1 +$ state very early in their history, since the electron affinity of these ions is large and electron transfer from the medium is very probable. Br^+ is a species "electrophilic" in character and hydrogen displacement from the aromatic ring in halo-benzenes would be the predominant reaction. On referring to Tables 1 and 2, however, we see that the fraction $\text{C}_6\text{H}_5 \text{ } ^{82}\text{Br}$ of the retention, which results from halogen displacement in fluoro-, chloro-, bromo- and iodobenzene, is high, especially at the lower Br_2 concentrations (38, 45, 58 and 76% of the total retention, respectively). This would be even higher at zero Br_2 mole fraction.

Hot-atom reactions due to elastic collisions of the bromine atoms with the atoms of the medium cannot play a prominent role in view of the high proportion of $\text{C}_6\text{H}_5 \text{ } ^{82}\text{Br}$ in benzene resulting from hydrogen displacement and also in view of the fact that iodine is replaced by ^{82}Br more easily than bromine.

Reactions of thermalized bromine atoms with the solvent seem improbable, since the molecular bromine present in all experiments is a good scavenger for such atoms and the influence of the concentration of Br_2 on the retention would be expected to be much larger than the influence actually observed.

There seems to be no way out. At low Br_2 mole fractions replacement by ^{82}Br of an X atom attached to an aromatic ring follows the order $I > \text{Br} > \text{Cl} > \text{H} > \text{F}$ and this is exactly the reverse order of the bond strengths⁵ C-X which decrease in the order $\text{F} > \text{H} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. If the above correlation between retention and bond strength is valid, it probably shows that chemical stabilization of ^{82}Br takes place after it has come to thermal equilibrium with its surroundings.

In a recent review⁶ WALTON has pointed out that fission fragments although when they are originate are highly stripped of electrons, when

⁵ T. L. COTTRELL, "The Strengths of Chemical Bonds", 2nd ed., Butterworths, London 1958.

⁶ G. N. WALTON, Radiochim. Acta 2 (1964) 108.

they are stopped are associated with a surplus of electrons thus appearing to prefer the reduced state. If the ^{82}Br gains kinetic energy from Coulombic repulsion and then is stopped by transferring this energy to electrons which become excited or freed from the molecules of the medium, it is not unreasonable to assume that ^{82}Br when it is stopped is probably in some unusual reduced state associated with a negative charge. In this state ^{82}Br can then react with the medium entering organic combination. This explains both the easy displacement of halogens from halobenzenes and the fact that the strength of the bond $C-X$ is important. Such a displacement would be equivalent to a nucleophilic aromatic substitution reaction which requires a nucleophilic reagent and whose reaction rate would depend on bond energy factors, since there is no electronic activation by other groups in the aromatic ring. The retention would then depend on the relative specific rates of reaction of ^{82}Br with the organic solvent and with Br_2 , as well as on the relative concentrations of the last two species.

The displacement of the nitro-group in nitrobenzene can be explained on the same basis, since it also requires a nucleophilic agent.

As for the hydrogen displacement in benzene which requires the separation of a hydride anion, H^- , this can take place in the presence of an oxidizing agent such as Br_2 .

Acknowledgements

The authors thank Miss ANNA VASSILAKI for her untiring assistance throughout this work. They are also indebted to Mr. L. PASTELAKOS for his help.

Über die Röntgenabsorptionsspektren einiger Kohlenwasserstoffe

Von

HANS-ULRICH CHUN, TAE-KJU HA und REINHARD MANN*

Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
Frankfurt (Main)

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 1. Oktober 1965)

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskante des Kohlenstoffs in seinen gasförmigen Verbindungen Methan, Äthylen, Benzol und Toluol berichtet. Die beobachtete Feinstruktur der C_K -Kante wird Übergängen eines $1s$ -Elektrons in unbesetzte Niveaus unterhalb der Ionisierungsgrenze zugeordnet. Eine nur bei den drei π -Elektronenverbindungen auftretende Absorptionslinie wird als Übergang eines $1s$ -Elektrons in freie $2\pi^*$ -Molekülbahnen gedeutet.

Einleitung

Die K -Linienspektren der leichten Elemente mit Ordnungszahlen unter zehn wie auch die zugehörigen Absorptionskanten liegen im ultraweichen Röntgengebiet, dem Teil des Röntgenspektrums, dessen Wellenlängen größer als 20 \AA sind. Eine Absorptionskante ist die Stelle im Spektrum, an der die Energie eines Röntgenquanten ausreicht, ein Elektron aus einem der inneren Niveaus zu entfernen. Eine Feinstruktur der Absorption entsteht dann, wenn entweder das Ausgangsniveau des Elektronenübergangs aufgespalten ist, oder auch, wenn ein Elektron in unterhalb der Ionisierungsgrenze des Atoms liegende unbesetzte Niveaus übergehen kann. Die zweite Möglichkeit bezeichnet man als KOSSELSche Feinstruktur¹.

Bei den leichten Elementen, insbesondere denen der ersten Periode, ist nun zu erwarten, daß sowohl das Röntgenemissions- wie auch

* Der experimentelle Teil ist ein Auszug aus der Diplomarbeit von R. MANN, Frankfurt (Main) 1964.

¹ W. KOSSEL, Z. Physik **1** (1920) 124.

das Absorptionsspektrum in seiner Struktur noch von der chemischen Bindung abhängen muß, in der sich das betreffende Atom befindet, denn bei diesen Elementen sind die Valenzelektronen entweder, wie bei der Emission, direkt am Elektronenübergang beteiligt, oder sie können bei der Absorption durch ihre Wechselwirkung mit den benachbarten $1s$ -Elektronen deren Anregungsenergien beeinflussen.

Während zur Frage des Einflusses der chemischen Bindung auf die Röntgenspektren der festen leichten Elemente und ihrer Verbindungen im ultraweichen Röntgengebiet bereits eine Reihe von Arbeiten erschienen sind^{2,3}, wurden zu den Absorptionsspektren von Gasen in diesem Teil des Spektrums erst drei Beiträge veröffentlicht. MESSNER⁴ stellte einen Bindungseinfluß auf den Absorptionskoeffizienten einiger Kohlenwasserstoffe für die K -Emissionslinie von Kohlenstoff ($44,8 \text{ \AA}$) und Bor ($67,3 \text{ \AA}$) fest, während MAGNUSSON⁵ vollständige Absorptionsspektren von N_2 , N_2O , O_2 und CO_2 mitteilte. Kürzlich haben LUKIRSKII, BRYTOV und ZIMKINA⁶ die Absorptionskoeffizienten von Methan und Methylal (Dimethoxymethan) für verschiedene Wellenlängen im Bereich von $23,6$ bis 250 \AA gemessen, wobei sie die Absorptionskante selbst aber nicht untersuchten.

Die Untersuchung der Röntgenabsorptionskante der leichten Elemente in ihren gasförmigen Verbindungen wurde vor einiger Zeit von HARTMANN und CHUN⁷ wieder begonnen, die im wesentlichen die Ergebnisse von MAGNUSSON bestätigten, außerdem einen deutlichen Einfluß der chemischen Bindung auf die Struktur der O_K -Kante in O_2 und CO_2 nachwiesen, sowie eine Feinstruktur der C_K -Kante in Methan.

In der vorliegenden Arbeit werden nun daran anschließende Messungen der Absorption der Kohlenwasserstoffe Methan, Äthylen, Benzol und Toluol mitgeteilt.

Die Untersuchung der Wechselwirkung der $1s$ -Elektronen mit den Valenzelektronen steht im Zusammenhang mit Berechnungen von Moleküleigenschaften, bei denen überlegt werden muß, ob eine

² H. NIEHRS, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **23** (1950) 359–409.

³ D. H. TOMBOULIAN, *Hdb. Physik*, Bd. XXX, Springer 1957.

⁴ R. H. MESSNER, *Z. Physik* **85** (1933) 727.

⁵ T. MAGNUSSON, *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis*, Ser. IV, Vol. 11 (1939/40) No. 3.

⁶ A. P. LUKIRSKII, I. A. BRYTOV und T. M. ZIMKINA, *Optika i. Spektroskopiya* **17** (1964) 438–445.

⁷ H. HARTMANN und H. U. CHUN, *Theoret. chim. Acta* **2** (1964) 1–13.

Wechselwirkung der $1s$ -Elektronen mit den Valenzelektronen zu berücksichtigen ist oder ob sie nur als Abschirmung der Kernladung um zwei Ladungseinheiten zu betrachten sind^{8,9}.

Meßmethode

Zur Messung der Absorptionskanten der leichten Elemente im ultraweichen Röntgengebiet wurde ein Vakuumspektrograph gebaut¹⁰, in den ein Beugungsgitter* mit einem Krümmungsradius von 3 m und einer Teilung von 576 Linien/mm eingesetzt ist. Die Arbeitsweise des Gerätes entspricht der früher von MAGNUSSON⁵ beschriebenen. Die Bremsstrahlung einer Röntgenröhre beleuchtet einen Spalt, der durch das Beugungsgitter in den verschiedenen Wellenlängen auf eine Photoplatte abgebildet wird, die dem Fokussierungskreis (ROWLAND-Kreis) anliegt. Der Spektrographenraum dient als Absorptionskammer, in die das Meßgas unter einem Druck von 2 bis 3 Torr einströmt. Das Bremskontinuum wird mit einer Wolframanode erzeugt und durch das Meßgas im Bereich der Absorptionskante geschwächt. Beim Betrieb der Röntgenröhre mit 5 bis 6 kV und 10 bis 15 mA betragen die Belichtungszeiten 4 bis 6 Stunden. Zur Aufnahme der Spektren werden SWR-Platten der Eastman Kodak Company, Rochester, N.Y., und SC 5-Filme der Kodak Pathé, Vincennes, verwendet und anschließend mit einem registrierenden Mikrophotometer ausgewertet.

Zur Wellenlängeneichung dienten bei den vorliegenden Messungen die O_K -Emissionslinie in der 2. Ordnung bei $47,24 \text{ \AA}^5$ und die Kupferlinie $L_{III} M_{IV/V}$ der 3. Ordnung bei $39,99 \text{ \AA}^{11}$, auf die die Absorptionslinien im Durchschnitt mit einem Fehler von $\pm 0,03 \text{ \AA}$ bezogen wurden. Das berechnete und auch experimentell bestätigte Auflösungsvermögen des Spektrographen beträgt ebenfalls $0,03 \text{ \AA}^{10}$.

Schwierigkeiten bei der Aufnahme der Absorptionsspektren der Kohlenwasserstoffe rühren daher, daß im Strahlengang wegen der zu großen Absorption für ultraweiche Röntgenstrahlen keine Fenster verwendet werden können, so daß aus dem Spektrographenraum Meßgas durch den offenen Spalt in die Röntgenröhre gelangt und eine Emission der C_K -Linie entsteht, die die Deutlichkeit der Absorp-

* Das Beugungsgitter wurde im Nobelinstitut für Physik, Stockholm, hergestellt.

⁸ H. HARTMANN, Z. Naturforsch. 2a (1947) 489.

⁹ H. HARTMANN und G. GLIEMANN, Z. physik. Chem. Neue Folge 15 (1958) 108.

¹⁰ H. U. CHUN, Dissertation, Frankfurt (Main) 1963.

¹¹ F. TYRÉN, Z. Physik 98 (1936) 768.

tionskante beeinträchtigt. Durch Einlassen von Sauerstoff in die Röntgenröhre bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ Torr wird dies jedoch weitgehend vermieden, da der auf der Anode gebildete Kohlenstoff durch Oxydation entfernt wird.

Meßergebnisse

Abb. 1 bis 4 zeigen die Photometerkurven je einer Messung an Methan, Äthylen, Benzol und Toluol, wobei die Photometerausschläge direkt gegen die Wellenlänge aufgetragen sind. Man beobachtet in allen Fällen eine Feinstruktur der Absorption an der kurzwelligen Grenze der C_K -Emission. Da die Dispersionskurve des Spektrographen nicht linear verläuft, werden die Wellenlängenwerte der Feinstrukturkomponenten mit Hilfe folgender Gleichung interpoliert.

$$n\lambda = d \{ \cos \varphi + \cos [\varphi + \alpha(y_1 + b)] \}.$$

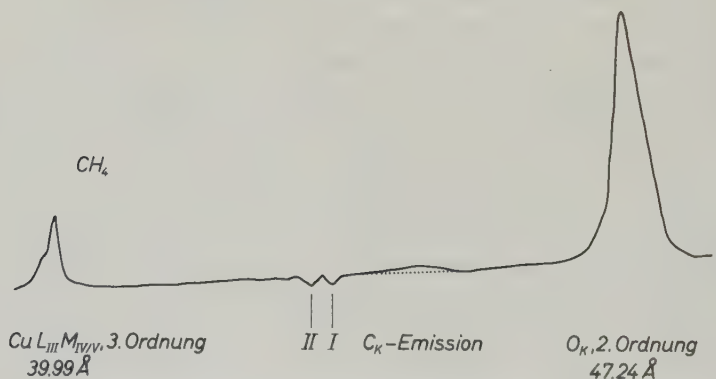


Abb. 1. C_K -Absorptionslinien von Methan (I, II)

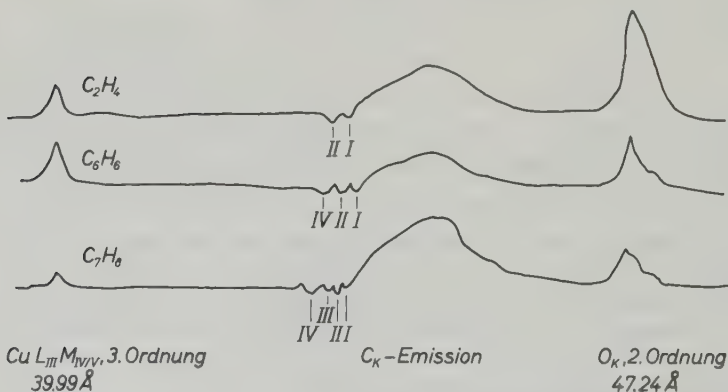


Abb. 2 bis 4. C_K -Absorptionslinien von Äthylen, Benzol und Toluol (I bis IV)

In dieser Gleichung bedeuten:

λ : unbekannte Wellenlänge.

n : Ordnung von λ .

d : Gitterkonstante des Beugungsgitters (1/576 mm).

φ : Einfallswinkel der Röntgenstrahlen ($2^\circ 26'$).

α : Parameter, berechnet mit Hilfe der beiden Referenzlinien und der Gittergleichung, in den der Krümmungsradius des Gitters, die Maßstabsvergrößerung des Photometers und eine mögliche Filmschrumpfung durch den Entwicklungsvorgang eingehen.

y_1 : Abstand der ersten Referenzlinie von der Linie 0. Ordnung auf dem Registrierstreifen.

b : Abstand der zu messenden Stelle von der ersten Referenzlinie auf dem Registrierstreifen.

Das Interpolationsverfahren wurde an einer Aufnahme der verschiedenen Ordnungen der Kupfer- und der Sauerstofflinie geprüft und gestattet, unbekannte Wellenlängen auf $\pm 0,02 \text{ \AA}$ festzulegen, wenn die SWR-Platten benutzt werden. Bei der Verwendung der empfindlicheren SC 5-Filme ist die Fehlergrenze etwas größer, wie die Fehler der folgenden Meßergebnisse zeigen, da die Körnigkeit der Filme etwas größer und ihre mechanische Stabilität geringer als die der Platten ist.

Die gemessenen Werte der Absorptionslinien der untersuchten Verbindungen in Wellenlängen- und Energieeinheiten sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

Feinstruktur der K-Absorptionskante von Kohlenstoff in CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , C_7H_8

CH_4			C_2H_4		
I.	43,45 \AA	285,4 eV	43,63 \AA	284,2 eV	
II.	43,13 \AA	287,4 eV	43,37 \AA	285,9 eV	
C_6H_6			C_7H_8		
I.	43,64 \AA	283,9 eV	43,66 \AA	284,0 eV	
II.	43,48 \AA	285,2 eV	43,51 \AA	284,9 eV	
III.	—	—	43,40 \AA	285,7 eV	
IV.	43,16 \AA	287,3 eV	43,18 \AA	287,1 eV	

Die aus mehreren Messungen ermittelte Standardabweichung beträgt für die Absorptionslinien von Methan $\pm 0,06 \text{ \AA}$ ($\mp 0,4 \text{ eV}$), von Äthylen $\pm 0,02 \text{ \AA}$ ($\mp 0,1 \text{ eV}$), von Benzol und Toluol $\pm 0,04 \text{ \AA}$

($\pm 0,3$ eV). Die Daten für Methan stimmen mit den früher gemessenen Werten^{7,10} von $(43,40 \pm 0,03)$ Å und $(43,11 \pm 0,02)$ Å innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Abb.5 gibt in der Form eines Termschemas eine Übersicht über die zu den einzelnen Absorptionslinien gehörenden Energiewerte, die vom Molekülgrundzustand ($E = 0$) aus positiv gerechnet sind.

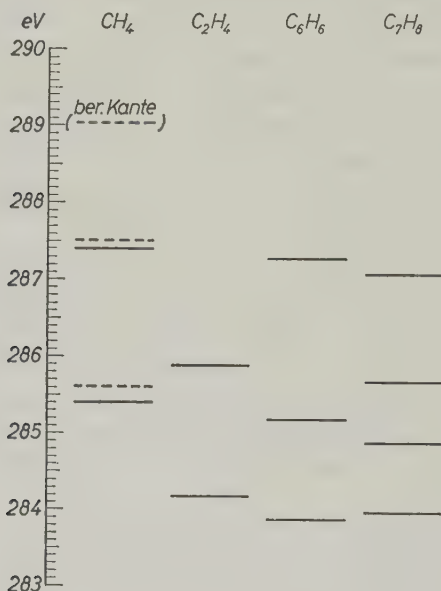


Abb. 5. Termschema der Feinstruktur der C_K -Kante von Methan, Äthylen, Benzol und Toluol. (---- frühere Messungen^{7,10})

Diskussion der Meßergebnisse

Wir nehmen an, daß die beobachteten Absorptionslinien der einzelnen Verbindungen eine KOSSELSche Feinstruktur darstellen, die durch Übergänge eines $1s$ -Elektrons in freie Niveaus unterhalb der Ionisierungsgrenze entsteht. Die Feinstruktur der K -Absorption von Argon wurde früher von PARRAT¹² ebenso gedeutet, auch die von Neon durch BROGREN¹³. Danach können die K -Absorptionslinien bei Atomen Elektronenübergängen $1S \rightarrow nP$ zugeordnet werden, wobei der niedrigste Wert von n der Hauptquantenzahl des ersten freien Niveaus entspricht. Man kann Atome nach der Anregung eines

¹² L. G. PARRAT, Physic. Rev. **56** (1939) 295.

¹³ G. BROGREN, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, Vol. 14 (1949) No. 4.

1s-Elektrons als einfach positiv geladene Ionen betrachten, in deren Feld sich dieses Elektron bewegt. Dann läßt sich nach WAINSCHEIN und NARBUTT¹⁴ mit mindestens zwei beobachteten Absorptionslinien eine wasserstoffähnliche Serienformel für die freien Niveaus aufstellen, der die Bindungsenergie als der Grenzwert entnommen werden kann, den man für den Übergang $1S \rightarrow \infty P$ erhält.

Diese Vorstellung der Wasserstoffähnlichkeit der Absorptionsstruktur wurde in einer früheren Arbeit^{7,10} der Deutung der Sauerstoffabsorption in O_2 und CO_2 sowie der Methanabsorption zugrunde gelegt und die Bindungsenergie der 1s-Elektronen mit Hilfe einer empirischen Serienformel berechnet, wobei sich für Methan ein Wert von 289,04 eV ergab. Dieser berechnete Wert ist als oberster Term in Abb.5 eingezeichnet. HA¹⁵ berechnete mit Hilfe des Pseudoneonmodells für Methan⁸ einen Wert von 286 eV.

Betrachtet man die Absorption von Benzol, so sieht man, daß die beiden oberen Terme in Abb.5 etwa denen von Methan entsprechen, dazu aber noch ein tieferliegender Term auftritt. Dieser erscheint bei allen untersuchten Substanzen, außer bei Methan. Äthylen, Benzol und Toluol zeichnen sich gegenüber Methan dadurch aus, daß sie unbesetzte, nichtbindende $2\pi^*$ -Molekülbahnen besitzen. Deshalb liegt es nahe, die beobachteten zusätzlichen Absorptionslinien Übergängen der 1s-Elektronen in diese $2\pi^*$ -Molekülbahnen zuzuordnen. Die Molekülbahnen, zu denen Elektronenübergänge stattfinden können, folgen aus einer gruppentheoretischen Betrachtung der Wellenfunktionen.

Abb.6 gibt für Benzol eine Übersicht über die aus den Atombahnen 1s, $2p_z$, $3p_z$ in der Molekülsymmetrie D_{6h} entstehenden Molekülbahnen mit ihren Symmetriebezeichnungen. Für Dipolübergänge in z-Richtung muß die Bedingung $\int \psi_a \mu_z \psi_b d\tau \neq 0$ erfüllt sein, wobei ψ_a und ψ_b die an dem Dipolübergang beteiligten Wellenfunktionen und μ_z die Dipolkomponente in z-Richtung ist. Bei Benzol sind daher, wie die Betrachtung der Direktprodukte ergibt, grundsätzlich die Übergänge $e_{2g} \rightarrow e_{2u}$; $b_{1u} \rightarrow b_{2g}$; $a_{1g} \rightarrow a_{2u}$; $e_{1u} \rightarrow e_{1g}$ erlaubt. Wie Abb.6 zeigt, folgen daraus zwei Übergangsmöglichkeiten eines 1s-Elektrons

¹⁴ E. J. WAINSCHEIN und K. J. NARBUTT, Mehrere Arbeiten zur Theorie der Röntgenabsorptionsspektren ein- und mehratomiger Gase, zusammengefaßt in M. A. BLOCHIN, Physik der Röntgenstrahlen, 2. Aufl., Berlin, VEB Verlag Technik 1957.

¹⁵ T. HA, Dissertation, Frankfurt (Main) 1963. — H. HARTMANN und T. HA, Theoret. chim. Acta 2 (1964) 14.

in die aus $2p_z$ -Atombahnen gebildeten unbesetzten Molekülbahnen sowie vier Übergänge in die aus $3p_z$ -Atombahnen entstandenen Molekülbahnen.

Beobachtet wurde allerdings nur je ein Übergang, was einmal daran liegen kann, daß die Absorptionslinien so nahe beieinanderliegen, daß das Auflösungsvermögen des Spektrographen nicht mehr ausreicht, sie zu trennen. Zum anderen können auch die Übergangswahrscheinlichkeiten verschieden sein, wie ein Vergleich der mit den

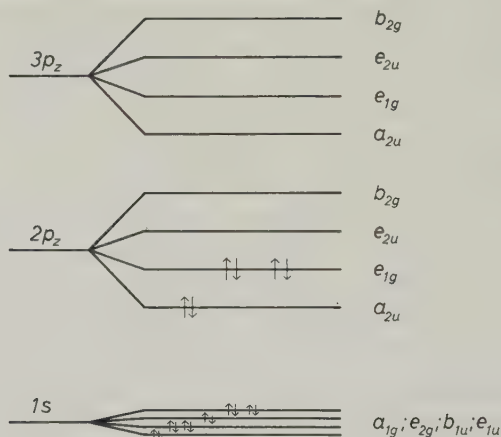


Abb. 6. Molekülbahnen von Benzol

einzelnen Übergängen verbundenen Dipolmomente ergibt. Vergleicht man nämlich die beiden $(1s-2\pi^*)$ -Übergänge $e_{2g} \rightarrow e_{2u}$ und $b_{1u} \rightarrow b_{2g}$, so ergibt sich aus der Molekülsymmetrie, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für den ersten Übergang proportional zu $(I_1 - I_2)^2$ und für den zweiten proportional zu $(I_1 + 2I_2)^2$ ist.

I_1 und I_2 sind positive Integrale vom Typ

$$I_1 = \int \Phi_k \mu_z \Phi_k' d\tau; \quad I_2 = \int \Phi_k \mu_z \Phi_l' d\tau.$$

Die Funktionen Φ und Φ' sind $1s$ - bzw. $2p_z$ -Atomfunktionen des Kohlenstoffs, wobei die Indices k und l benachbarte Atome im Benzolring bezeichnen.

Bei Toluol erscheint in unseren Messungen zusätzlich zu den Benzollinien noch eine vierte Linie, die ihrer Energie nach der ersten Methanlinie entspricht. Es ist deshalb denkbar, daß diese Linie einem Elektronenübergang in der Methylgruppe entstammt, das Spektrum von Toluol also eine Überlagerung des Benzol- und des Methanspektrums darstellt.

Eine andere Deutungsmöglichkeit ist die, daß in der Symmetrie von Toluol (C_{2v}) die zweifache Entartung der e_{2u} -Molekülbahnen von Benzol aufgehoben ist, so daß sowohl ein dritter Übergang eines $1s$ -Elektrons in die $2\pi^*$ -Molekülbahnen möglich wird als auch ein weiterer Übergang in die 3π - und $3\pi^*$ -Molekülbahnen. Da sich aber bei reinen Symmetriebetrachtungen weder über den Energieunterschied, der bei der Aufhebung der Entartung auftritt, noch über die energetische Reihenfolge der Terme etwas aussagen läßt, muß eine Zuordnung der zusätzlichen Toluollinie zu einem bestimmten Übergang noch offenbleiben.

Bei Äthylen erscheinen in unseren Messungen im Vergleich zu Benzol und Toluol nur die erste und zweite Absorptionslinie, die kurzwelligeren wurden nicht beobachtet. Für Äthylen mit der Molekülsymmetrie D_{2h} ergeben sich aus den $1s$ - bzw. $2p_z$ -Atombahnen Molekülbahnen mit den Symmetriebezeichnungen a_{1g} und b_{3u} bzw. b_{1u} und b_{2g} . Die gruppentheoretische Untersuchung der Wellenfunktionen, analog der Überlegung bei Benzol, zeigt, daß grundsätzlich die Übergänge $a_{1g} \rightarrow b_{1u}$ und $b_{3u} \rightarrow b_{2g}$ möglich sind. Da die Wellenfunktion mit der Symmetrie b_{1u} für die 2π -Molekülbahnen aber schon mit zwei Elektronen besetzt ist, während die mit der Symmetrie b_{2g} noch unbesetzt ist, folgt daraus für Äthylen im Gegensatz zu Benzol und Toluol nur eine Übergangsmöglichkeit in die 2π -Molekülbahnen, der wir den untersten beobachteten Term zuordnen.

Eine Betrachtung des Zusammenhangs zwischen der Feinstruktur der Röntgenabsorptionskante des Kohlenstoffs und seiner chemischen Bindung in verschiedenen Molekülen, der durch die Wechselwirkung der $1s$ -Elektronen mit den Valenzelektronen gegeben ist, setzt die Kenntnis der eigentlichen Absorptionskante, d.h. der Ionisierungsgrenze der Feinstruktur voraus. Sie läßt sich jedoch nur dann aus den einzelnen Absorptionslinien ermitteln, wenn diese Übergängen eines $1s$ -Elektrons in RYDBERG-Molekülbahnen¹⁶ entsprechen. Ob auch für die komplizierteren Moleküle als Methan bei der Anregung der $1s$ -Elektronen RYDBERG-Serien auftreten, läßt sich auf Grund der vorliegenden Messungen noch nicht entscheiden. CODLING und MADDEN¹⁷ beobachteten kürzlich vier RYDBERG-Serien von O_2 zwischen 500 und 625 Å, die zu zwei Ionisierungsgrenzen bei 24,754

¹⁶ R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. **86** (1964) 3183–3197.

¹⁷ K. CODLING und R. P. MADDEN, J. chem. Physics **42** (1965) 3935–3938.

und 24,564 eV konvergieren. Diese Grenzen werden Schwingungszuständen mit $v = 1$ und $v = 0$ des $C\ ^4\Sigma^-$ -Zustandes von O_2^+ zugeordnet, der wahrscheinlich durch die Entfernung eines $\sigma_u 2s$ -Elektrons entsteht. Es ist deshalb zu erwarten, daß bei der Anregung der $1s$ -Elektronen kleiner Moleküle ebenfalls RYDBERG-Serien auftreten, doch reicht das Energieauflösungsvermögen $E/\Delta E$ des Spektrographen, das nach der RALEIGHschen Beziehung durch das Produkt aus der Gesamtzahl der Gitterfurchen und der Ordnung des Spektrums gegeben ist, für die Energiewerte in der Umgebung der C_K -Kante noch nicht aus, um die Feinstrukturabstände ΔE vollständig aufzulösen und die RYDBERG-Serien nachzuweisen.

Wir danken Herrn Professor Dr. H. HARTMANN für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit sowie für wertvolle Hinweise und Diskussionen.

Die Kinetik der thermischen Reaktion zwischen Bis-Fluorsulfurylperoxid, $F_2S_2O_6$, und Kohlenmonoxid

Von

R. GATTI, J. E. SICRE und H. J. SCHUMACHER

Instituto Superior de Investigaciones Facultad de Química y Farmacia
Universidad Nacional de La Plata

(Eingegangen am 6. September 1965)

Die thermische Reaktion zwischen $F_2S_2O_6$ und CO wird im Temperaturgebiet von -10 bis $+25^\circ C$ in Quarzgefäßen mit verschiedenen Verhältnissen von Oberfläche zu Volumen untersucht.

Die Reaktion nimmt bei Temperaturen oberhalb von $20^\circ C$, $F_2S_2O_6$ -Drucken größer als 20 und CO -Drucken größer als 50 mm Hg explosionsartigen Charakter an. Hierbei treten Druckänderungen auf, und das $F_2S_2O_6$ kann bis zum Schwefel reduziert werden.

Die langsame Reaktion dagegen verläuft ohne Druckänderung, und es entstehen als einzige Produkte im gleichen Mol-Verhältnis $F_2S_2O_5$ und CO_2 .

Die Reaktion ist im wesentlichen homogener Natur. Ihre Geschwindigkeit verläuft proportional mit der Wurzel aus der Konzentration des $F_2S_2O_6$ und hängt von der CO -Konzentration in komplizierter Weise ab. Der Gesamtdruck ist ohne Einfluß.

Sauerstoff übt eine charakteristische Wirkung aus. Bei den tieferen Temperaturen wird hierdurch die $F_2S_2O_5$ -Bildung weitgehend unterbunden, während gleichzeitig eine sensibilisierte CO_2 -Bildung auftritt. Mit zunehmender Temperatur nimmt seine Wirkung ab.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Abwesenheit von Sauerstoff kann durch Gleichung (I) dargestellt werden:

$$-\frac{d[F_2S_2O_6]}{dt} = +\frac{d[F_2S_2O_5]}{dt} = +\frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{k'[F_2S_2O_6]^{1/2}[CO]}{k'' + [CO]} \quad (I)$$

Das Reaktionsgeschehen läßt sich durch das Auftreten eines angeregten Zwischenproduktes deuten, das gegenüber Stößen mit inerten Gasen unempfindlich ist, dagegen durch CO deaktiviert wird. Das gleiche Zwischenprodukt kann in monomolekularer Reaktion in CO_2 und FSO_2 zerfallen und vermag schnelle Reaktionen mit O_2 einzugehen.

Das Reaktionsschema hat im einzelnen folgende Form:

- (1) $F_2S_2O_6 \rightleftharpoons 2 FSO_3$; (2) $FSO_3 + CO \rightarrow (FSO_3 \cdot CO)^*$
 (3) $(FSO_3 \cdot CO)^* \rightarrow FSO_3 + CO$; (3') $(FSO_3 \cdot CO)^* \rightarrow (FSO_3 \cdot CO)'$
 (4) $(FSO_3 \cdot CO)' = FSO_2 + CO_2$; (5) $(FSO_3 \cdot CO)' + CO = FSO_3 + 2 CO_2$;
 (6) $(FSO_3 \cdot CO)' + O_2 \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow \frac{1}{2} F_2S_2O_6 + CO_2 + \frac{1}{2} O_2$;
 (7) $FSO_2 + FSO_3 = F_2S_2O_5$ und führt zu der Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{k_2 \cdot k_3' \cdot k_4 K^{1/2}}{(k_3 + k_3') k_5} \frac{[F_2S_2O_6]^{1/2} [CO]}{k_4/k_5 + [CO]}$$

Für die Aktivierungsenergie der Teilreaktionen werden folgende Werte bestimmt: $q_2 = 6,85$ kcal; $q_3 \simeq q_3' \simeq 0$; $q_4 = 16,15$ kcal; $q_5 = 8,5$ kcal; $q_6 \simeq 0$.

Von CADY¹ war bereits festgestellt worden, daß *Bis*-Fluorsulfurylperoxid mit Kohlenmonoxid unter Bildung von Disulfurylfluorid ($F_2S_2O_5$) und Kohlendioxid reagiert. Es fehlen jedoch alle Angaben, die es ermöglichen, sich ein Bild über den Mechanismus dieser Reaktion zu machen. Da wir uns für die Reaktionen des *Bis*-Fluorsulfurylperoxids und insbesondere der FSO_3 -Radikale interessieren, haben wir die Kinetik dieser Reaktion einem eingehenden Studium unterzogen.

Experimenteller Teil

Die Apparatur. Das Reaktionssystem wurde aus durchsichtigem Quarz erstellt. Als Reaktionsgefäß diente eine Quarzkugel von 250 cm³ Inhalt mit kapillarem Ansatz. Sie wurde bei einigen Versuchen durch eine solche gleichen Inhalts ersetzt, die mit Quarzrohrstücken gefüllt war, wodurch das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, O/V, im Vergleich zu dem der ersteren um den Faktor 4,8 erhöht wurde. Eine Kapillare führte über ein U-Rohr, dessen unterer Teil etwas aufgeblasen war, zu einem Al-Ventil mit Teflondichtung und über ein T-Stück zu einem BODENSTEINSchen Quarzspiralanometer. Das Metallventil stellte die Verbindung zu dem übrigen Teil der Apparatur, den Vorratsgefäßen der Reaktionsgase, den Absorbern und dem Pumpsystem dar.

Das Reaktionsgefäß befand sich in einem Dewargefäß, das als Thermostat diente und schnell gehoben und gesenkt werden konnte. Die Temperatur wurde durch einen Kryostaten der Fa. Lauda Typ UK-40 SD auf $\pm 0,05^\circ\text{C}$ konstant gehalten.

¹ G. H. CADY und J. M. SHREEVE, J. Amer. chem. Soc. **83** (1961) 4521.

Darstellung der Gase. Das $F_2S_2O_6$ wurde nach einer von uns entwickelten Methode² photochemisch aus Fluor und Schwefeltrioxid gewonnen.

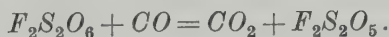
Kohlenmonoxid wurde durch Reaktion von konz. Schwefelsäure mit Ameisensäure hergestellt, während Sauerstoff und Stickstoff Bomben entnommen wurden. Es wurden die üblichen Reinigungsmethoden angewendet.

Die Versuche und ihre Resultate. Es wurden zwischen -10 und $+25^\circ C$ eine große Anzahl von Versuchen durchgeführt, die Mehrzahl von ihnen bei -5 und $+5^\circ C$.

Vorversuche hatten gezeigt, daß die Reaktion bei höheren Temperaturen leicht violente Formen annehmen kann. Bei $25^\circ C$, einem Druck des Peroxides von zwanzig und einem solchen des Kohlenmonoxids von fünfzig Millimetern trat zum Beispiel eine explosionsartige Reaktion auf. Diese schnellen, unkontrollierbaren Reaktionen waren mit einer Molzahländerung verbunden und das Peroxid konnte, falls der Kohlenmonoxidüberschuß genügend groß war, bis zum freien Schwefel reduziert werden, der sich dann als feiner, heller Beschlag auf der Gefäßwand absetzte.

Durch das Auftreten dieser heftigen Umsetzungen wurde der Konzentrationsbereich, in dem die normale „langsame“ Reaktion untersucht werden konnte, bei den Temperaturen oberhalb von $+10^\circ C$ stark eingeengt. Bei $+25^\circ C$ z.B. betrugen die maximalen Konzentrationen, bei denen gemessen werden konnte, für das Bis-Fluorsulfurylperoxid etwa 20 und für das Kohlenmonoxid 40 mm und bei $+15^\circ C$ etwa 40 und 100 mm. Bei den Temperaturen unterhalb von $+5^\circ C$ gab es für die Kohlenmonoxidkonzentration innerhalb unserer Versuchsplanung keine Begrenzung mehr, während die obere Grenze des Peroxides durch seinen Dampfdruck bestimmt wurde.

Die langsame Reaktion verlief ohne jede Druckänderung und führte zur Bildung gleicher Mole von Disulfurylfluorid, $F_2S_2O_5$, und Kohlendioxid. Nach Reaktionsende war alles Peroxid in Disulfurylfluorid übergeführt. Zwecks Durchführung ihrer Analyse wurden die Reaktionsprodukte durch Destillation getrennt, ihre Drucke bestimmt und die Identifizierung durch I.R. Messungen vorgenommen. Die Ergebnisse zeigten klar und deutlich, daß die Gesamtreaktion gemäß folgender Bruttogleichung verläuft:



² M. GAMBARUTO, Tesis Doctoral, Fac. de Química y Farmacia Universidad Nacional de La Plata, 1964.

Die Durchführung der einzelnen Versuche erfolgte in der Weise, daß nach längerem Evakuieren stets zuerst das Peroxid, dann, wenn vorgesehen, die Zusatzgase, Sauerstoff oder Stickstoff und zuletzt das Kohlenmonoxid in das Reaktionsgefäß eingelassen wurden. Sodann wurde nach einer bestimmten Reaktionszeit der Thermostat herabgelassen und das Reaktionsgefäß in ein mit flüssiger Luft gefülltes Dewar getaucht. Beide Vorgänge wurden so schnell wie möglich ausgeführt. Hierauf wurde, wobei vorsichtshalber auch noch das U-Rohr mit flüssiger Luft gekühlt wurde, evakuiert und das überschüssige Kohlenmonoxid entfernt. Nach dem Wiederverdampfen des Kondensates wurde dessen Druck bei Versuchstemperatur gemessen. Er entsprach der Summe der Partialdrucke der Reaktionsprodukte und des unreaktierten Peroxides. Da die Summe der Drucke der Schwefelverbindungen stets konstant blieb, entsprach die Differenz zwischen Gesamtdruck und Anfangsdruck des *Bis*-Fluorsulfurylperoxides dem Druck der gebildeten Kohlensäure bzw. dem des gebildeten Disulfurylfluorids. Zur Kontrolle der Resultate wurde verschiedentlich die während der Reaktion gebildete Kohlensäure bei -100°C abgepumpt, dann der Druck des verdampften Kondensates bei Versuchstemperatur bestimmt — er sollte mit dem Anfangsdruck des Peroxides übereinstimmen — und sodann ein Überschuß von Kohlenmonoxid zugegeben und bei Zimmertemperatur ausreagieren gelassen. Die hierbei gebildete Menge von Kohlendioxid sollte der Menge des während des eigentlichen Versuches nicht verbrauchten Peroxides entsprechen. Diese Übereinstimmung wurde stets gefunden.

Die Einlaßzeit des Kohlenmonoxides lag je nach den Mengen und Versuchsdrucken zwischen 7 und 20 Sekunden. Während dieser Zeit trat naturgemäß Reaktion ein, und es mußte hierfür eine Korrektur angebracht werden. Es ist ferner zu berücksichtigen, daß das Auswechseln des Thermostaten und das Abkühlen des Reaktionsgefäßes mit flüssiger Luft ebenfalls eine gewisse Zeit, zusammen etwa 10 Sekunden, benötigte. Da die hierdurch bedingten Korrekturen mit einer gewissen Unsicherheit verbunden waren, war es nicht möglich, die eigentliche Reaktionszeit exakt zu bestimmen. Um die hierdurch bedingten Fehler stets relativ klein zu halten, wurde als untere Grenze für die Reaktionszeit 3 Minuten genommen. Bei Reaktionszeiten oberhalb von 10 Minuten war die anzubringende Korrektur praktisch bedeutungslos.

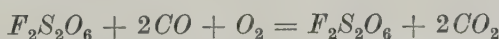
Bei den bei $+25^{\circ}\text{C}$ ausgeführten Versuchen wurden die Anfangsdrucke des Peroxides zwischen 10 und 30 und die des Kohlenmonoxides zwischen 10 und 35 mm variiert, bei $+15^{\circ}\text{C}$ lagen die entsprechenden Grenzen zwischen 10 und 30 bzw. 10 und 100 mm, bei $+5^{\circ}\text{C}$ waren es 10 und 35 bzw. 10 und 500 mm, bei -5°C und -10°C schließlich wurden die Drucke des Kohlenmonoxides bis zu 600 mm gesteigert, während die des Peroxides stets bei etwa 10 mm lagen.

Berücksichtigt man, daß bei jedem Versuch nur eine Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wurde, und daß sich alle etwaig gemachten Fehler in dieser Messung wiederfinden, so muß festgestellt werden, daß die Versuchsergebnisse zwar eine gewisse Streuung zeigten, aber im allgemeinen sehr gut reproduzierbar waren.

Die Versuche im Oberflächengefäß verliefen, nachdem die Oberfläche durch einige Versuche gealtert war, mit einer um ein geringes, etwa 14%, kleineren Geschwindigkeit als die im normalen Gefäß. Die Reaktion kann also als im wesentlichen homogen angesehen werden.

Was den Einfluß der Konzentrationen des *Bis*-Fluorsulfurylperoxides und des Kohlenmonoxides anbetrifft, so geht die des ersten mit der Quadratwurzel in die Geschwindigkeitsgleichung ein, während sich die Wirkung des letzteren nicht in einfacher Form ausdrücken läßt. Der Einfluß des Kohlenmonoxides nimmt mit steigender Versuchstemperatur zu. Bei +25°C z. B. verläuft die Geschwindigkeit, allerdings innerhalb der wegen der Explosionsgefahr recht geringen Variationsmöglichkeiten seines Druckes, nahezu proportional mit der ersten Potenz seiner Konzentration, während der Exponent bei den niederen Temperaturen erheblich tiefer liegt.

Der Gesamtdruck ist ohne jeden Einfluß auf den Reaktionsablauf, während Sauerstoff eine charakteristische Wirkung ausübt. Mit sinkender Temperatur wird die eigentliche Reaktion, d. h. die Oxydation des Kohlenmonoxides durch das Peroxid bzw. das FSO_3 -Radikal, bei Anwesenheit von Sauerstoff mehr und mehr gehemmt und schließlich praktisch ausgeschaltet; gleichzeitig tritt eine durch das Peroxid sensibilisierte Oxydation des Kohlenmonoxides zu Kohlendioxid ein. Nach Ende dieser Reaktion, die sich durch eine entsprechende Druckabnahme kenntlich macht, ist das Kohlenmonoxid völlig zu Kohlendioxid umgesetzt, während das *Bis*-Sulfurylfluoridperoxid unverändert erhalten bleibt.



Mit steigender Temperatur nimmt der Einfluß des Sauerstoffes ab, während die direkte Oxydation des Kohlenmonoxids wieder zunimmt*.

Die Geschwindigkeitsgleichung, mit der das Reaktionsgeschehen bei Abwesenheit von Sauerstoff im gesamten Temperaturbereich in befriedigender Weise dargestellt werden kann, hat nachstehende Form:

$$-\frac{d[F_2S_2O_6]}{dt} = +\frac{d[F_2S_2O_5]}{dt} = +\frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{k'[F_2S_2O_6]^{1/2}[CO]}{k'' + [CO]} \quad (I)$$

* Über die sensibilisierte Oxydation des Kohlenmonoxids wird in einer folgenden Arbeit eingehend berichtet werden.

Für die k'' ergaben sich aus den Versuchen für die verschiedenen Temperaturen die folgenden Zahlen:

$$k''_{(-10^{\circ}\text{C})} = 30; k''_{(-5^{\circ}\text{C})} = 40; k''_{(+5^{\circ}\text{C})} = 67; k''_{(+15^{\circ}\text{C})} = 108; \\ k''_{(+19^{\circ}\text{C})} = 131; k''_{(+25^{\circ}\text{C})} = 170.$$

Mit Hilfe dieser Werte wurden die den einzelnen Versuchen entsprechenden Konstanten k' gemäß Gleichung (I) berechnet. Es wurden hierbei die Zeiten in Minuten und die Konzentrationen in Millimetern Quecksilber bei Versuchstemperatur genommen.

In den folgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse wiedergegeben. Es bedeuten hierin Nr. die Versuchsnummer, T die Temperatur in Grad Celsius, Δt die unkorrigierte Versuchszeit in Minuten, v die Reaktionsgeschwindigkeit in Millimetern je Minute, $F_2S_2O_6$, CO , N_2 die Anfangsdrucke der betreffenden Gase bei Versuchstemperatur und k' die durch Gleichung (I) definierte Konstante.

Tabelle 1. *Ergebnisse der bei +25, +19 und +15°C durchgeführten Versuche*

Nr.	T	Δt	v	$F_2S_2O_6$	CO	N_2	k'
127	25°	8,0	0,525	10,05	10,4	—	3,75
128	25°	5,0	1,06	10,9	20,1	—	3,86
129	25°	3,0	1,70	11,0	29,7	—	3,82
130	25°	5,0	0,76	21,0	10,4	—	3,52
131	25°	3,0	1,03	30,7	10,4	—	3,51
150	25°	7,8	0,49	10,6	10,4	198,8	3,35
153	25°	3,0	1,60	10,9	29,4	200,7	3,65
7	19°	10,0	0,72	20,4	19,6	—	1,56
8	19°	10,1	0,39	20,5	10,4	—	1,43
9	19°	10,0	1,18	20,6	39,6	—	1,47
10	19°	5,0	1,7	20,1	40,3	—	1,89
11	19°	10,1	0,56	10,0	20,2	—	1,69
12	19°	—	—	20,0	ab 60	Explosion	
15	19°	10,0	0,31	10,2	10,2	—	1,67
119	15°	15,0	0,25	20,4	10,1	—	0,83
120	15°	10,0	0,49	20,4	20,4	—	0,79
121	15°	6,0	0,92	20,5	39,9	—	0,82
123	15°	19,0	0,18	10,3	9,8	—	0,86
124	15°	13,0	0,33	10,1	20,6	—	0,78
125	15°	8,0	0,63	10,6	40,2	—	0,82
126	15°	4,0	0,93	10,8	60,4	—	0,82

$$k'_m(25^{\circ}) = 3,6 \pm 0,25; k'_m(19^{\circ}) = 1,64 \pm 0,15; k'_m(15^{\circ}) = 0,82 \pm 0,04$$

Tabelle 2. *Ergebnisse der bei $+5,4^\circ C$ durchgeführten Versuche*

Nr.	Δt	$v \cdot 10$	$F_2S_2O_6$	CO	$k' \cdot 10$
17	10,2	3,2	20,3	39,7	1,97
18	10,1	4,6	20,3	80,4	1,96
20	10,1	5,0	20,5	80,6	2,13
21	10,0	5,2	21,0	120,4	1,85
22	10,1	6,8	20,7	199,3	2,12
23	20,1	1,8 ₄	20,5	20,1	1,98
28	30,1	1,1 ₃	21,5	10,4	2,19
30	9,9	2,5	10,1	61,2	1,88
31	5,0	4,6 ₆	10,1	232,8	1,85
32	7,3	3,4	10,2	120,3	1,72
34	17,0	1,7 ₆	11,2	29,9	2,06
35	35,0	0,6 ₃	10,4	9,8	1,80
37	2,9	5,9	10,6	564,3	1,98
38	3,9	6,9	10,3	548,8	2,20
44	—	—	41,0	400	Explosion
48	7,5	3,5	10,4	119,1	1,74
50	10,0	5,7	20,4	119,6	2,14
51	10,0	5,8	19,8	200,4	1,89
52	9,8	4,4	19,7	80,4	1,91
54	10,0	2,5	10,0	59,5	1,79
57	30,0	1,1	19,8	10,4	2,20
59	17,0	1,9	10,2	30,2	2,08
60	8,0	7,1	40,5	67,4	2,23
64	20,0	1,6 ₅	41,1	10,5	2,19
67	9,9	4,7 ₅	41,9	36,8	2,15
92	10,0	2,7	10,1	59,9	1,89
55	10,0	3,2	19,9	40,4	1,97

$$k'_m (+5,4^\circ C) = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$$

Als Mittel der Konstanten k' bei den verschiedenen Versuchstemperaturen wurden folgende Werte erhalten: $k'_{(-10^\circ C)} = (1,30 \pm 0,15) \times 10^{-2}$; $k'_{(-5^\circ C)} = (3,15 \pm 0,55) \cdot 10^{-2}$; $k'_{(+5^\circ C)} = (1,80 \pm 0,20) \cdot 10^{-1}$; $k'_{(+15^\circ C)} = (8,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$; $k'_{(+19^\circ C)} = 1,64 \pm 0,16$; $k'_{(+25^\circ C)} = 3,6 \pm 0,3$.

Aus der Temperaturabhängigkeit von k' und k'' berechnen sich die entsprechenden scheinbaren Aktivierungsenergien zu $q' \cong 25,5 \pm 0,4$ kcal und $q'' \cong 7,65 \pm 0,15$ kcal.

Diskussion der Ergebnisse

Die Tatsache, daß die Reaktion zwischen *Bis*-Fluorsulfurylperoxid und Kohlenmonoxid ohne jede Druckänderung verläuft, und daß als einzige Produkte in äquimolekularen Mengen Kohlendioxid und

Disulfurylfluorid entstehen, beweist, daß sie durch folgende Brutto-
gleichung darzustellen ist:



Tabelle 3. *Ergebnisse der bei +5,0°C durchgeführten Versuche*

Nr.	Δt	$v \cdot 10$	$F_2S_2O_6$	CO	$k' \cdot 10$
105	9,95	2,71	11,6	62,7	1,70
106	8,0	4,25	20,4	62,3	1,94
109	30,0	0,97	20,3	12,3	1,90
110	40,0	0,75	10,2	10,6	2,00
112	19,8	1,3	28,5	11,2	1,90
113	30,0	1,1 ₃	10,7	20,3	1,73
114	20,0	1,9 ₅	20,2	20,7	2,00
115	14,9	2,2	30,7	20,7	1,82
116	7,0	3,4	10,1	150,2	1,62
117	6,0	5,3	20,1	151,0	1,72
118	4,5	7,3	30,6	150,1	1,80
160	10,0	2,6	11,1	60,3	1,67
234*	10,0	2,24	10,6	60,0	1,57
236*	15,0	2,15	10,6	60,6	1,53

$$k'_m(+5^\circ\text{C}) = (1,80 \pm 0,15) \cdot 10^{-1}$$

* Dieser Versuch wurde im „Oberflächengefäß“ ausgeführt.

Tabelle 4. *Ergebnisse der bei -5,0°C durchgeführten Versuche*

Nr.	Δt	$v \cdot 10^2$	$F_2S_2O_6$	CO	N_2	$k' \cdot 10^2$
68	40,0	6,2	10,1	101,6	—	2,92
69	49,9	5,6	10,1	61,2	—	3,16
70	80,0	3,7	10,1	30,2	—	3,05
71	140,0	2,6	10,0	16,3	—	3,38
72	175,0	1,7	10,0	10,2	—	3,27
74	49,9	5,6	10,8	61,2	—	3,04
75	30,0	7,3	10,8	187,3	—	2,85
78	14,8	10,0	10,4	501,2	—	3,35
81	29,8	8,0	11,2	299,2	—	3,00
82	29,8	7,7	10,1	299,5	—	2,92
83	39,8	7,0	10,4	201,9	—	2,80
86	80,3	3,7 ₅	10,1	30,7	506,6	3,02
87	80,9	3,8 ₅	11,1	29,4	506,1	3,04
94	79,3	4,0	11,2	30,0	—	3,13
96	13,0	12,3	12,1	624,7	—	3,62
97	20,0	10,0	10,9	454,0	—	3,28

$$k'_m(-5,0^\circ\text{C}) = (3,12 \pm 0,30) \cdot 10^{-2}$$

Tabelle 5. *Ergebnisse der bei $-10,0^\circ C$ durchgeführten Versuche*

Nr.	Δt	$v \cdot 10^2$	$F_2S_2O_6$	CO	$k' \cdot 10^2$
86	100,0	2,6	10,6	61,6	1,28
87	340,0	1,0	10,7	11,9	1,32
88	160,0	1,8	10,4	30,0	1,23
89	90,0	2,8	10,4	99,9	1,20
99	40,0	4,5	10,5	458,9	1,52
101	70,0	3,6	10,9	303,1	1,27
102	69,5	3,6	10,9	304,3	1,28
103	80,0	3,4	10,7	216,5	1,26
104	79,0	3,2	10,5	206,9	1,19
153	70,0	3,6	10,9	299,3	1,27
156	69,5	3,3	10,9	302,2	1,21
157	90,0	2,4	10,8	100,9	1,02

$$k'_m(-10,0^\circ C) = (1,25 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$$

Die Beobachtung, daß selbst eine große Erhöhung des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen des Reaktionsgefäßes das Reaktionsgeschehen nur in geringem Maße beeinflusst, zeigt an, daß die Reaktion als im wesentlichen homogen anzusehen ist. Da der gemessene „Oberflächeneffekt“ in einer geringfügigen — es handelt sich um etwa 14% — Herabsetzung der Gesamtgeschwindigkeit besteht, kann angenommen werden, daß es sich hierbei um die Desaktivierung eines angeregten Zwischenproduktes handelt.

Die komplizierte Form der Geschwindigkeitsgleichung andererseits läßt erkennen, daß es sich um eine zusammengesetzte Reaktion handelt, daß also die Kohlensäurebildung nicht in direkter Reaktion zwischen den Ausgangsmolekülen erfolgt. Diese Folgerung wird durch den hemmenden Einfluß des Sauerstoffs in eindeutiger Weise bestätigt.

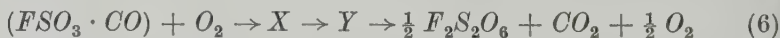
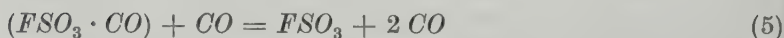
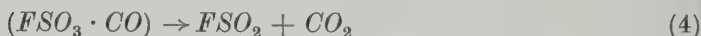
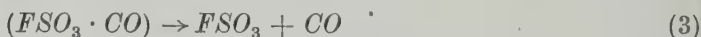
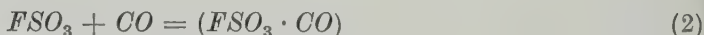
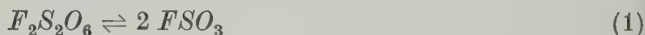
Sauerstoffmengen von mehr als 50 mm unterdrücken bei Temperaturen unterhalb von $0^\circ C$ die Reaktion nahezu völlig, während gleichzeitig eine neue Reaktion, eine durch das Peroxid sensibilisierte Kohlensäurebildung auftritt. Das Kohlenmonoxid wird hierbei quantitativ zum Dioxid oxidiert, während das *Bis*-Fluorsulfurylperoxid nach Reaktionsende wieder zurückerhalten werden kann. Mit steigender Temperatur nimmt der Einfluß des Sauerstoffes ab und ist bei Temperaturen oberhalb von etwa $35^\circ C$ nur noch sehr gering.

Das Gesamtverhalten der Reaktion, insbesondere auch die soeben erwähnte Tatsache, daß nämlich relativ große Mengen von Sauerstoff

benötigt werden, um die Reaktion zu unterdrücken, deuten darauf hin, daß es sich nicht um eine Kettenreaktion, sondern um eine Reaktionsfolge mit „offenem Zyklus“ handelt.

Was den eigentlichen Reaktionsmechanismus anbetrifft, so läßt das Auftreten der Quadratwurzel aus der Konzentration des *Bis*-Fluorsulfurylperoxides in der Geschwindigkeitsgleichung vermuten, daß die Reaktion über FSO_3 -Radikale verläuft und daß das $F_2S_2O_6 \rightleftharpoons 2 FSO_3$ -Gleichgewicht eingestellt bleibt. Da das Kohlenmonoxid im Zähler der Gleichung mit der ersten Potenz erscheint, wird offenbar, daß einer der Hauptschritte aus der bimolekularen Reaktion zwischen einem FSO_3 -Radikal und einem Kohlenmonoxidmolekül besteht, wobei sich direkt oder in gekoppelter Reaktion ein instabiles Zwischenmolekül bilden muß. Dieses Zwischenmolekül muß alle die Eigenschaften besitzen, die den eigentlichen Reaktionsablauf ermöglichen. Das heißt, es muß verständlich werden, daß die Endprodukte, ein Kohlendioxidmolekül und ein FSO_3 -Radikal, durch monomolekularen Zerfall entstehen, daß der Gesamtdruck ohne Einfluß ist, daß dagegen Kohlenmonoxid, dessen Konzentration ja ebenfalls im Nenner der Geschwindigkeitsgleichung als additive Größe auftritt, einen spezifisch hemmenden Einfluß ausübt, und daß schließlich Sauerstoff diese Verbindung durch chemische Reaktion aktionsunfähig macht.

Rein formal kommt man bereits mit der Bildung des im vorhergehenden Erwähnten ($FSO_3 \cdot CO$) als Zwischenmolekül zum Ziel, das dann die entsprechenden Reaktionen durchlaufen muß. Man wird auf diese Weise zu folgendem Reaktionsschema geführt:



Bei Abwesenheit von Sauerstoff erhält man hieraus nach Erreichen des quasistationären Zustandes die Geschwindigkeitsgleichung II

$$+\frac{d[CO_2]}{dt} = +\frac{d[F_2S_2O_5]}{dt} = -\frac{d[F_2S_2O_6]}{dt} = \frac{k_2 k_4 K^{1/2}}{k_5} \frac{[F_2S_2O_6]^{1/2} [CO]}{\left(\frac{k_3 + k_4}{k_5}\right) + [CO]} \quad (II)$$

Gleichung II stimmt, wie man sieht, mit der experimentell gefundenen Gleichung I überein, wenn man $k' = k_2 \cdot k_4 \cdot K^{1/2}/k_5$ und $k'' = (k_3 + k_4)/k_5$ setzt.

Reaktion (6) des Reaktionsschemas soll den hemmenden Einfluß des Sauerstoffs zum Ausdruck bringen. Ohne auf den Mechanismus der sensibilisierten Kohlensäurebildung näher einzugehen, besagt diese Reaktion, daß das Zwischenprodukt ($FSO_3 \cdot CO$) durch Sauerstoff verbraucht wird, und daß als Endergebnis weiterer Reaktionen unter Rückbildung des *Bis*-Fluorsulfurylperoxides das Kohlenmonoxid unter Verbrauch der entsprechenden Menge von Sauerstoff in Kohlendioxid übergeführt wird.

Berücksichtigt man den hemmenden Einfluß des Sauerstoffs, so geht die Geschwindigkeitsgleichung II in Gleichung III über. Diese bezieht sich naturgemäß lediglich auf das gemäß Reaktion (4) gebildete Kohlendioxid, während die durch die sensibilisierte Reaktion erfolgte Kohlensäurebildung unberücksichtigt bleibt.

$$+\frac{d[CO_2]}{dt} = +\frac{d[F_2S_2O_5]}{dt} = \frac{k_2 \cdot k_4 K^{1/2}}{k_5} \frac{[F_2S_2O_6]^{1/2} [CO]}{\frac{k_3 + k_4}{k_5} + [CO] + \frac{k_6}{k_5} [O_2]} \quad (III)$$

Führt man die Konstanten k' , k'' und k''' ein, so ergibt sich hieraus

$$+\frac{d[F_2S_2O_5]}{dt} = -\frac{d[F_2S_2O_6]}{dt} = k' \frac{[F_2S_2O_6]^{1/2} [CO]}{k'' + [CO] + k''' [O_2]} \quad (IIIa)$$

Man sieht ohne weiteres, daß mit geeigneten Werten von k''' , d. h. immer dann, wenn $k''' [O_2] \gg (k'' + [CO])$ ist, die ursprüngliche Reaktion weitgehend unterdrückt werden kann.

Die Abnahme des hemmenden Einflusses von Sauerstoff mit steigender Temperatur ist einmal darauf zurückzuführen, daß, wie die Versuche gezeigt haben, die k'' mit zunehmender Temperatur anwachsen, während anderseits die k''' abnehmen. Ersteres ist auf den Unterschied der Aktivierungsenergien der Reaktion (4) und (5)

zurückzuführen. Wie sich aus dem Temperaturkoeffizienten von k'' ableiten läßt, ist $k_4 - k_5 = 7,6$ kcal. Der Temperaturkoeffizient von k''' dürfte dagegen bei etwa 0,55 liegen. Nimmt man an, daß Reaktion (6) nahezu ohne Aktivierungsenergie abläuft, so besagt dies, daß der Reaktion (5) eine solche von etwa 8,5 kcal zukommt.

Was die Aktivierungsenergien der übrigen Teilreaktionen anbelangt, so lassen sie sich ohne Schwierigkeiten festlegen.

Es ist bekanntlich $k' = k_2 k_4 K^{1/2}/k_5$ und $k'' = (k_3 + k_4)/k_5$. Aus der Temperaturabhängigkeit von k' und k'' folgt, daß $q' = 25,5$ kcal und $q'' = 7,65$ kcal. Nehmen wir an, was sehr wahrscheinlich ist, daß nämlich Reaktion (3) ohne wesentliche Aktivierungsenergie verläuft, so erhalten wir $q_4 - q_5 = 7,65$ kcal, und mit dem weiter oben für q_5 bestimmten Wert von 8,5 kcal ergibt sich somit $q_4 = 16,15$ kcal.

Nunmehr läßt sich auch die Aktivierungswärme von Reaktion (2) berechnen. Da nämlich die Gleichgewichtskonstante³ K des $F_2S_2O_6 \rightleftharpoons 2 FSO_3$ -Gleichgewichtes wie auch die Wärmetönung Q dieser Reaktion bekannt sind, erhalten wir aus der Beziehung:

$$q' = q_2 + q_4 + \frac{1}{2} Q - q_5 = 25,5 \text{ kcal für } q_2 \text{ den Ansatz:}$$

$$q_2 = 25,5 - 11,0 - 7,65 = 6,85 \text{ kcal.}$$

Der auf diese Weise erhaltene Wert von q_2 stimmt sehr gut mit dem entsprechenden Wert überein, der sich aus den Untersuchungen der sensibilisierten Kohlensäurebildung ergibt. Dort wurde für q_2 ein Wert von 7 ± 1 kcal erhalten. Ganz generell kann gesagt werden, daß die Genauigkeit, mit der die Aktivierungsenergien der einzelnen Teilreaktionen bestimmt wurden, etwa 1 kcal beträgt.

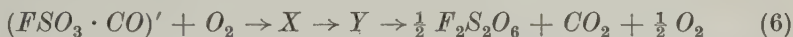
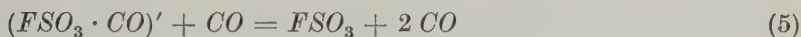
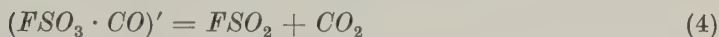
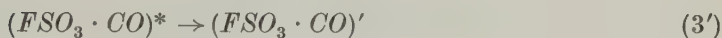
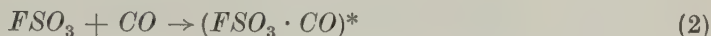
Man sieht nach allem, daß sich die Versuchsergebnisse mit dem angegebenen Reaktionsschema befriedigend erklären lassen. Trotzdem glauben wir, annehmen zu müssen, daß das sehr spezifische Verhalten des Kohlenmonoxides, Reaktion (5), das darin besteht, daß das für das gesamte Reaktionsgeschehen verantwortliche Zwischenprodukt durch Stoß mit ihm deaktiviert wird, während andererseits inerte Zusatzgase keinerlei Wirkung zeigen, wie auch die Tatsache, daß bei Versuchen in Reaktionsgefäßen mit stark vergrößerter Oberfläche eine zwar sehr geringe, aber doch außerhalb der Fehlergrenze der Versuchsmethodik liegende Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit auftritt, darauf hinweist, daß das in Reaktion (2) gebildete energiereiche Zwischenprodukt erst in einen besonderen Anregungs-

³ F. B. DUDLEY und G. H. CADY, J. Amer. chem. Soc. **85** (1963) 3375. — R. GATTI, E. CASTELLANO, J. E. SICRE und H. J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. Neue Folge **42** (1964) 174.

zustand übergehen muß, damit es befähigt ist, die späteren Reaktionen einzugehen.

Das in diesem Anregungszustand befindliche Zwischenprodukt, $(FSO_3 \cdot CO)'$, ist gegen Stöße inerte Gase unempfindlich, wird jedoch durch solche mit Kohlenmonoxid zerstört. Es kann monomolekular in Kohlendioxid und FSO_2 zerfallen und mit Sauerstoff schnelle Reaktionen eingehen.

Das Reaktionsschema nimmt nunmehr die folgende Form an:



Für das sauerstofffreie System ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = k_4 [(FSO_3 \cdot CO)']$$

$$k_3' [(FSO_3 \cdot CO)^*] = k_4 [(FSO_3 \cdot CO)'] + k_5 [(FSO_3 \cdot CO)'] [CO]$$

$$k_2 [FSO_3] [CO] = k_3 [(FSO_3 \cdot CO)^*] + k_3' [(FSO_3 \cdot CO)^*]$$

Hieraus erhält man:

$$[(FSO_3 \cdot CO)^*] = \frac{k_2 [FSO_3] [CO]}{k_3 + k_3'} \quad \text{und} \quad [(FSO_3 \cdot CO)'] = \frac{k_3' [(FSO_3 \cdot CO)^*]}{k_4 + k_5 [CO]}$$

und gelangt somit zu der Gleichung:

$$\begin{aligned} \frac{d[CO_2]}{dt} &= \frac{k_2 k_3' k_4}{k_3 + k_3'} \frac{[FSO_3] [CO]}{k_4 + k_5 [CO]} \\ &= \frac{k_2 k_3' k_4 K^{1/2}}{(k_3 + k_3') k_5} \frac{[F_2S_2O_6]^{1/2} [CO]}{k_4/k_5 + [CO]} = k' \frac{[F_2S_2O_6]^{1/2} [CO]}{k'' + [CO]} \quad (IV) \end{aligned}$$

Berücksichtigt man den Einfluß des Sauerstoffs, so geht Gleichung (IV) in Gleichung (V) über.

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{k_2 k_3' k_4 K^{1/2}}{(k_3 + k_3') k_5} \frac{[F_2S_2O_6]^{1/2} [CO]}{k_4/k_5 + [CO] + k_6/k_5 [O_2]} \quad (V)$$

Die Gleichungen (IV) und (V) sind den Gleichungen (II) und (III) sehr ähnlich. Nimmt man an, daß der Reaktion (3) keine nennenswerte Aktivierungsenergie zukommt, so lassen sich die Aktivierungsenergien der übrigen Teilreaktionen, bei Kenntnis von K und der Temperaturabhängigkeit von k' und k'' ohne weiteres bestimmen. Die entsprechenden Werte sind bei der Diskussion des ersten Reaktionsschemas angegeben.

Es ist anzunehmen, daß das durch Reaktion (2) gebildete energiereiche Zwischenprodukt sehr schnell in den für den Ablauf der weiteren Reaktionen unerläßlichen Anregungszustand übergeht d.h., daß k_3' sehr groß und somit die mittlere Lebensdauer von $(FSO_3 \cdot CO)^*$ sehr klein (etwa 10^{-10} sec) ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß es gelungen ist, die Reaktion in allen ihren Einzelheiten aufzuklären und über die Aktivierungsenergien der Teilprozesse quantitative Angaben zu machen.

Die Arbeit wurde mit Mitteln des Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, República Argentina, durchgeführt.

Der Einfluß der Kernsubstitution auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der katalytischen Krackung von Cumolen

Von

GEORG-MARIA SCHWAB und GEORG MANDRÉ

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 9. September 1965)

Aktivierungsenergie und Reaktionsgeschwindigkeit für die Crackung von Alkyl- und Halogencumolen an Molekular-Sieben (Zeolithen), deren Natrium-Ionen durch verschiedene 2-wertige Kationen ersetzt waren, wurde in einem differentiellen Reaktor untersucht. Während bei der Methyl- und Dimethyl-cumol-Zersetzung nur die Isopropyl-Gruppe abgespalten wird, wird bei den Bromcumolen auch der Bromsubstituent abgespalten. Die Crack-Aktivität, unabhängig davon, welcher Katalysator eingesetzt wurde, wird in Richtung 1,3-Dimethyl-4-cumol > *p*-Cymol > 1,3-Dimethyl-5-cumol > Cumol herabgesetzt und die Aktivierungsenergie erhöht. Dieser Befund läßt sich verstehen, wenn man für einen guten Crack-Kontakt sowohl saure als auch basische (Elektronendonator)-Stellen fordert, die Crack-Reaktion also als eine push-pull-Reaktion deutet.

Nachdem es in unserem Laboratorium gelungen war, durch Variation des Katalysators zu zeigen, daß für einen guten Crack-Katalysator nicht nur saure Stellen, sondern auch negative Gitterladungen notwendig sind¹, sollte dieser Frage weiter nachgegangen werden. Dazu wurde am System Katalysator-Substrat diesmal das Substrat Cumol derart variiert (Kernsubstitution in ortho-, meta- oder para-Stellung), daß je nach Natur der eingeführten Substituenten die Elektronenkonzentration an dem die Isopropyl-Gruppe tragenden Ring-Kohlenstoffatom erhöht (Substituenten erster Ordnung) oder erniedrigt (Substituenten zweiter Ordnung) wurde. So wird durch das Experiment ein Zusammenhang zwischen der örtlichen Elektronenkonzentration des Substrates und der Crack-Aktivität gegeben und so eine Kontrolle des Reaktions-Mechanismus ermöglicht.

¹ G.-M. SCHWAB und R. SIEB, Z. Naturforsch. 18a (1963) 164.

Materialien

a) Katalysatoren

Die Molekularsiebe waren von Typ 13 X der Fa. Linde's Air Products. Die Zusammensetzung des käuflichen *Na*-13 X und der Austausch durch verschiedene 2wertige Kationen wurde in¹ angegeben.

b) Substrate

Cumol zu 99,9⁰/₁₀₀ rein (gaschromatographisch geprüft*) wurde in der von PRATER und LAGO² angegebenen Weise nachgereinigt. Zur Verhinderung einer erneuten Autoxydation wurde es unter Stickstoff in einer braunen Flasche aufbewahrt.

p-Cymol wurde von der Fa. Riedel de Haen mit einem Reinheitsgrad von 99,9⁰/₁₀₀ bezogen und in der bei Cumol angegebenen Weise vorbehandelt.

Ein Isomeren-Gemisch von ortho- und para-Bromcumol wurde nach der von LAMNECK³ angegebenen Vorschrift gewonnen und dann in einer Kolonne mit WILSON-Spiralen durch fraktionierte Destillation im Vakuum getrennt. Ortho-Bromcumol zu 99,9⁰/₁₀₀ rein*, Kp.: 208°C/720 mm; $n_D^{12} = 1,5414$ und para-Bromcumol zu 99,2⁰/₁₀₀ rein*, Kp.: 216°C/720 mm; $n_D^{12} = 1,5359$ wurden aufgefangen.

Nach einer Vorschrift von NIGHTINGALE⁴ wurde 1,3-Dimethyl-5-cumol gewonnen. Kp. 82,5°C/19 mm; $n_D^{25} = 1,4929$.

1,3-Dimethyl-4-cumol wurde nach einer Methode von NIGHTINGALE⁴ aus *m*-Xylol und Isopropylalkohol mit Schwefelsäure als Katalysator synthetisiert. Die aufgefangene Fraktion von Kp.: 88,5°C/23 bis 24 mm; $n_D^{25} = 1,4998$ enthielt zu 11,7⁰/₁₀₀ 1,3-Dimethyl-5-cumol und zu 15,5⁰/₁₀₀ 1,3 Dimethyl-2-cumol. Die Entfernung dieser Isomeren hätte sehr viel Aufwand erfordert und wurde daher nicht angestrebt.

Apparatur und Arbeitsweise

Arbeitsweise und Apparatur, ein modifizierter „SCHWAB-Reaktor“, in Abb. 1 abgebildet, wurden bereits in¹ beschrieben. Es soll deshalb nur auf die Veränderung, die gemacht wurde, hingewiesen werden.

* Die Reinheitsanalyse wurde in einem Beckman-Gaschromatographen Typ CC2 durchgeführt. Als Trägergas diente Helium. Die Kolonne, gefüllt mit Apiezon, wurde auf 190°C aufgeheizt.

² C. D. PRATER und R. M. LAGO, Adv. Catalysis **8** (1956) 308.

³ H. LAMNECK JR., J. Amer. chem. Soc. **76** (1956) 1107.

⁴ D. V. NIGHTINGALE und B. CARTON, J. Amer. chem. Soc. **62** (1940) 282.

Als Vorratsgefäß diente ein Perfusor (I, in Abb. 1 „Spritze“), eine Dauerinfusionsapparat, die mit einer 50 ml-Ultra-Asept-Spritze versehen ist. Diese war über einen PVC-Schlauch durch eine Schliffhülse (II) mit dem Verdampfungsraum (III) verbunden. Durch einen

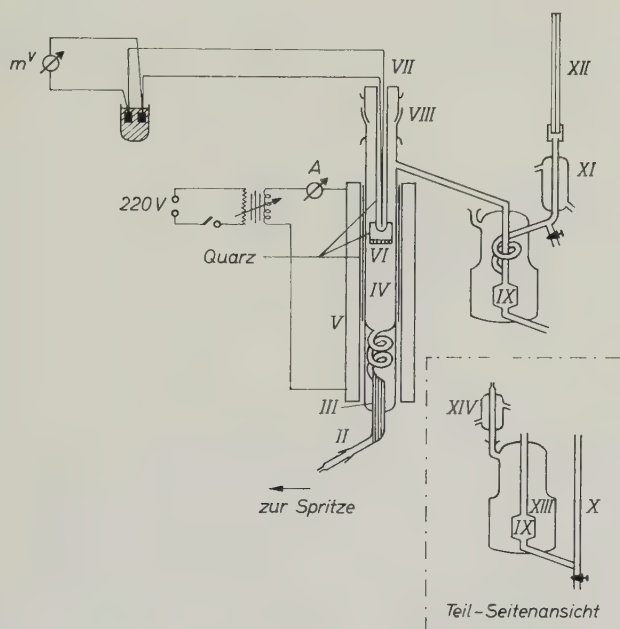


Abb. 1a. Apparatur mit Schaltskizze und Dosierpumpe

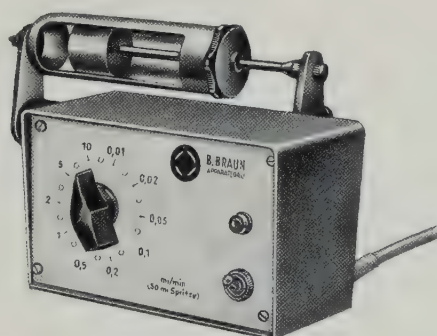


Abb. 1b. Motor-Spritze-Vorderansicht

Synchronmotor, der als Antrieb dient, können so 12 ml/h Substrat mit einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit in den Verdampfungsraum gepumpt werden.

Auswertung

Aus der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d[\text{Substrat}]}{dt} = -k[\text{Substrat}]^n \quad (1)$$

folgt für die 0. Ordnung (bei Dampfdrucken höher als 440 mm Hg ist die Zersetzung unabhängig vom Substrat-Dampfdruck; $n = 0$):

$$[\text{Substrat}]_0 - [\text{Substrat}] = k t \quad (2)$$

oder: gebildetes Propylen = $k t$, (3)

wenn $[\text{Substrat}]_0$ die Anfangskonzentration des Substrates ist. Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit bzw. Verweilzeit t genügt es also, den Logarithmus des abgelesenen Staudruckes (k) gegen $1/T$ aufzutragen, um nach der ARRHENIUS-Gleichung

$$\log k = \log k_0 - \frac{q}{2,3RT} \quad (4)$$

die Aktivierungsenergie q zu ermitteln. Dabei ist vorausgesetzt, daß k eine echte chemische Geschwindigkeitskonstante der Grenzflächenreaktion ist, die nicht durch Diffusionsverzögerung verfälscht ist. Die Diffusionserscheinungen innerhalb der Poren unseres Katalysators (eine Diffusionshemmung in der Gasphase über dem Kontakt dürfte bei Umsätzen unterhalb 10% kaum auftreten) sind nach WEISZ⁵ zu vernachlässigen, wenn die Beziehung

$$\frac{dn}{dt} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{R^2}{D_c} \leq 1 \quad (5)$$

Gültigkeit hat. Dabei sind dn/dt die Crack-Geschwindigkeit pro Volumeinheit ($\text{Mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$), c die Substratkonzentration, R der Radius (cm) eines Katalysatorteilchens (0,15 bis 0,20 mm) und D_c eine Diffusionskonstante, die je nach Substrat von $1,4$ bis $1,3 \cdot 10^{-3}$ (cm^2/sec) variiert. Diese Forderung war bei allen unseren Messungen erfüllt.

Ergebnisse

a) Aktivierungsenergien

Abb. 2, welche die gemessenen Werte von q für die Ca^{++} -beladenen Zeolithe wiedergibt, zeigt, daß 1,3-Dimethyl-5-cumol durchwegs leichter gekrackt wird als Cumol, 1,3 Dimethyl-4-cumol sogar noch

⁵ P. B. WEISZ und C. D. PRATER, Adv. Catalysis **6** (1954) 143.

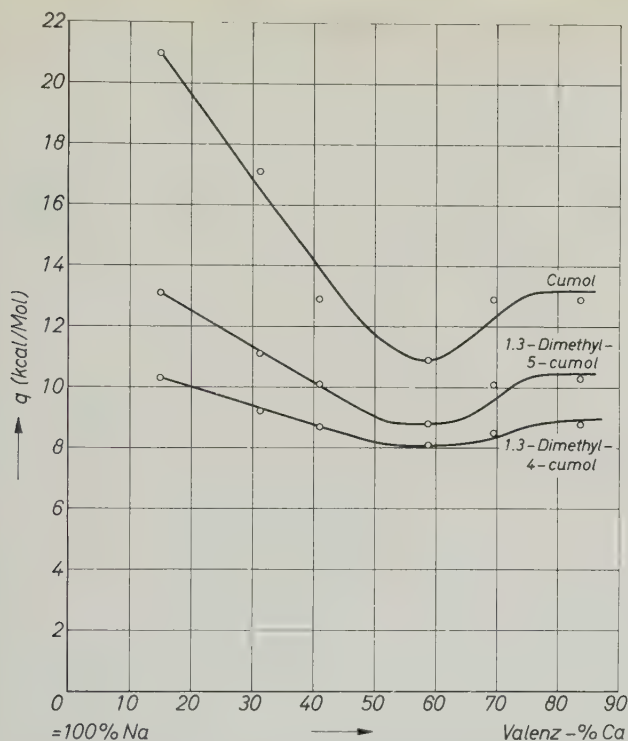


Abb. 2. Gegenüberstellung der Aktivierungsenergien des Cumols, des 1,3-Dimethyl-5-Cumols und des 1,3-Dimethyl-4-Cumols an 13 X-Zeolithen in Abhängigkeit von ihrem Calciumgehalt

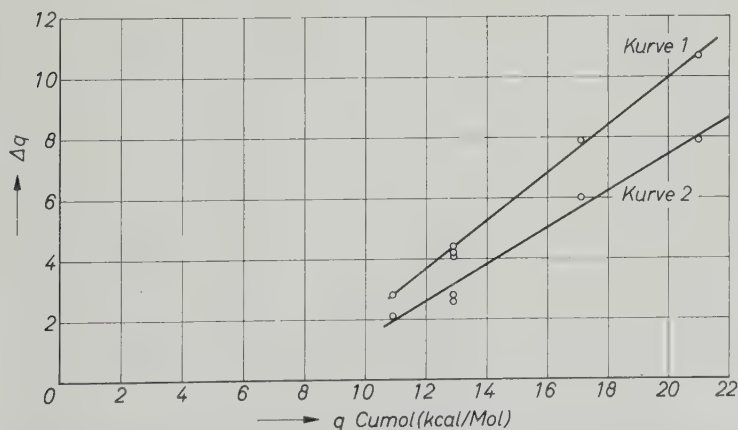


Abb. 3. $q_{\text{Cumol}} - q_{\text{Dimethyl-4-Cumol}}$ (Kurve 1) und $q_{\text{Cumol}} - q_{\text{Dimethyl-5-Cumol}}$ (Kurve 2) als Funktion von q_{Cumol}

besser. So wird z.B. für die 14,9% *Ca*-Form die Aktivierungsenergie bei 1,3 Dimethyl-5-cumol um 7,9 kcal/Mol, bei 1,3-Dimethyl-4-cumol um 10,7 kcal/Mol gesenkt.

Aus Abb. 3 (hier wurde die Differenz der Aktivierungsenergien von Cumol und Dimethylcumol gegen die Aktivierungsenergie des Cumols aufgetragen) wird deutlich, daß der Einfluß der eingeführten Methylgruppen auf die Aktivierungsenergie um so stärker hervortritt, je höher deren Wert, also je inaktiver der Katalysator selbst ist.

b) Die relative Krack-Anfangsgeschwindigkeit der Substrate

Die Aktivität des Katalysators sinkt bei Bromcumol durch eine Selbstvergiftung so schnell, daß eine Bestimmung der Aktivierungsenergie unmöglich ist. Deshalb wurde der Umsatz (dieser ist ein Maß für die relative Krack-Anfangsgeschwindigkeit, solange der Endzustand nicht erreicht ist) zu Beginn der Krackung gemessen. In diesem Zeitbereich ist die Vergiftung des Kontaktes noch nicht stark, und der gemessene Umsatz entspricht daher etwa der wahren Reaktivität des Substrates.

In Tab. 1 und 2 sind die gemessenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 1. Die Bromcumole und ihre Reaktionsprodukte bei Krackung an 26,7% *Mg* „s“-Zeolith

Substrat	ortho-Bromecumol			p-Bromecumol	
	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 1	Probe 2
Katalysatormenge: 31 mg Krack-Temperatur: 414°C Strömungsgeschw.: 12 cm ³ /h					
Gesamtumsatz (in Gew.-%)	6,61	1,32	0,45	1,41	0,41
Reaktionsprodukte (in % vom Gesamtumsatz)					
Bromwasserstoff	18,46	18,94	21,98	9,91	16,87
Isopropylbromid	1,06	0,76	1,10	0,71	0,80
Benzol	0,15	0,76	2,20	0,20	0,50
Toluol	11,65	15,15	13,19	5,66	16,87
Äthylbenzol	1,36	1,52	2,20	1,38	4,81
Äthylbenzol	1,36	2,27	4,40	2,12	2,41
Cumol	9,84	10,61	10,99	31,14	24,10
Brombenzol	56,13	50,00	43,96	48,83	33,73

Probe 1 = die nach Einsetzen des Katalysators in den ersten 5 Minuten übergegangene Reaktionsflüssigkeit,

Probe 2 = in den darauffolgenden 5 Minuten gesammelte Reaktionsflüssigkeit,

Probe 3 = 5 Minuten später aufgenommen.

Tabelle 2. Die Methyl- und Dimethylcumole mit ihren Reaktionsprodukten bei Krackung an 26,7% Mg „s“-Zeolith

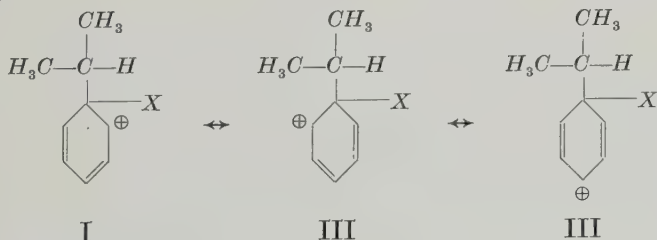
Substrat	Cumol	p-Cymol	1,3-Dimethyl-5-cumol	1,3-Dimethyl-4-cumol
Katalysatormenge: 31 mg Krack-Temperatur: 414 °C Strömungsgeschw.: 12 cm ³ /h	Probe 1			
Gesamtumsatz (in Gew.-%)	0,37	2,78	2,60	19,26
Reaktionsprodukte (in % vom Gesamtumsatz)				
Propylen	35,14	23,74	21,54	22,12
Benzol	64,87	—	—	—
Toluol	—	76,26	—	—
m-Xylol	—	—	78,46	77,88

Aus Tab. 1 sind drei interessante Tatsachen zu entnehmen: I. Die äußerst schnelle Vergiftung des Kontaktes; II. außer der Isopropyl-Gruppe wird auch der Bromsubstituent abgespalten (deshalb findet man neben Brombenzol auch Cumol, Benzol, Toluol und Äthylbenzol); III. ortho- und para-Bromcumol sind beide reaktiver als Cumol.

Diskussion

a) Zersetzung der Methyl- und Dimethylcumole

Nach der Theorie des Übergangszustandes bestimmt der Unterschied in freier Energie zwischen Ausgangsprodukt und Übergangszustand die Reaktivität. Nehmen wir für die Krackung einen Zwischenzustand



an (ein Katalysator-Kation „X“ (LEWIS- oder BRÖNSTED-Säure) lagert sich also elektrophil an das Substrat Cumol an), dann liegt, wie

Abb.4 lehrt, der für die Gesamtreaktion entscheidende Übergangszustand entweder zwischen Zwischenzustand und Endstoff oder zwischen Ausgangszustand und Zwischenzustand.

In jedem Fall wird der Übergangszustand dem Zwischenzustand ähneln, und wir können daher die Reaktivität eines Substrates vom Standpunkt der Stabilität des Zwischenzustandes aus betrachten.

Führen wir im Cumol zwei meta-ständige Methylgruppen ein, so wird durch den induktiven Effekt dieser Methylgruppen (in Anlehnung an INGOLD⁶ als $+I$ -Effekt bezeichnet) die Elektronenkonzentration

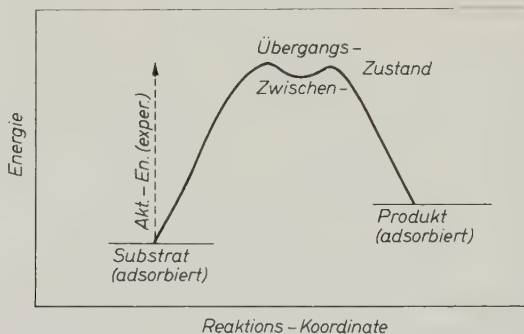
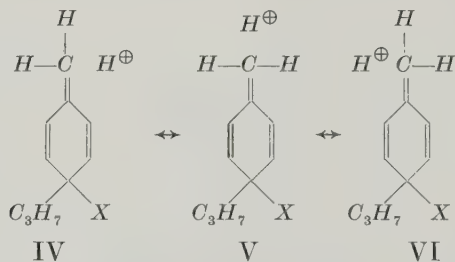


Abb.4. Energie-Profil der Cumol-Krackung

an dem die Isopropylgruppe tragenden Ring-Kohlenstoffatom erhöht und die Bildung des Zwischenzustandes I—III bei 1,3-Dimethyl-5-cumol dadurch begünstigt.

In *p*-Cymol wird durch die in para-Stellung befindliche, zur Hyperkonjugation befähigte Methylgruppe eine weitere Senkung des Energieniveaus des Zwischenzustandes erreicht, da jetzt 3 weitere Grenzformeln (IV—VI) in Mesomerie mit den Resonanzformeln I—III stehen.



⁶ C. K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Bell and Sons Ltd., London 1953.

Bei 1,3-Dimethyl-4-cumol sind sogar beide Methylgruppen zur Hyperkonjugation befähigt.

Für die Bildung des Zwischenzustandes können wir demgemäß das Energieschema (Abb. 5) aufstellen.

Daraus ist leicht verständlich, daß die Aktivität eines Katalysators in Richtung 1,3-Dimethyl-4-cumol > *p*-Cymol > 1,3-Dimethyl-5-cumol > Cumol abnimmt, die Aktivierungsenergie also zunimmt, während die Krack-Geschwindigkeit abfällt.

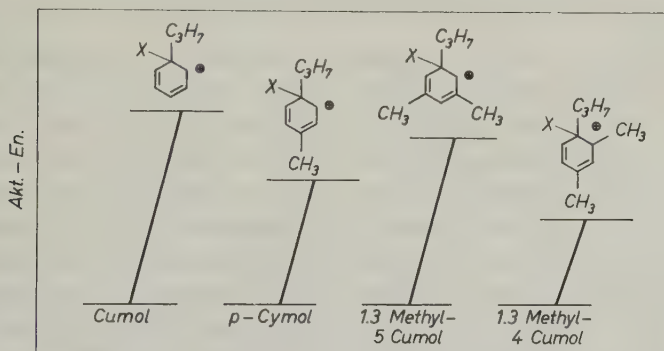
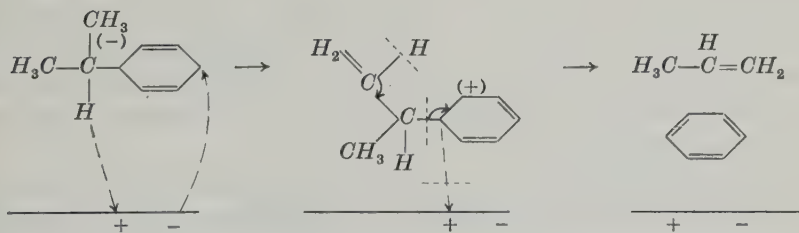
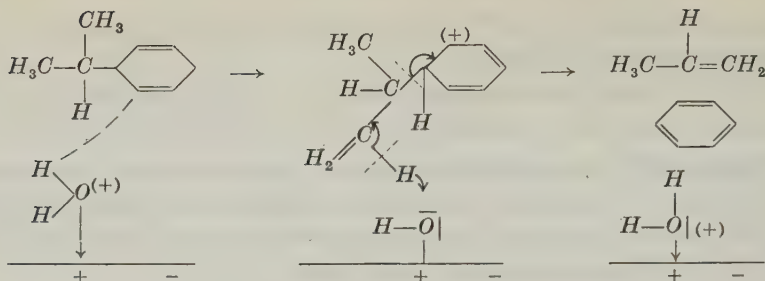


Abb. 5. Zwischenzustand bei der Krackung verschiedener Cumole

Die durch die elektronenspendende Methylgruppe erzielte Stabilisierung des Zwischenproduktes kann auch ¹ durch eine negative Gruppe des Katalysators erreicht werden. Somit sind gemäß dem unten aufgezeichneten Reaktionsgang für einen guten Krack-Kontakt nicht nur saure Stellen, die ein Carbonium-Ion vorbilden, sondern auch negative Ladungen (quasifreies Elektron oder Gitter-Anion) erforderlich.



a) LEWIS-Säure als Katalysator



b) BRÖNSTED-Säure als Katalysator

Der Befund, daß die negativen Stellen des Katalysators zur Krackung auch benötigt werden, wird beim $13X-Na$ -Kontakt deutlich. Obwohl die Methode nach JOHNSON⁷ noch eine deutliche Acidität des Kontaktes erkennen ließ, war die Krackung minimal (Cumol wurde bei $470^{\circ}C$ nur zu $0,03\%$ gekrackt). Diese Tatsache läßt sich nur verstehen, wenn man annimmt, daß die negativen Stellen von den Na -Ionen quantitativ erfaßt werden. Beim Eintausch von Mg - oder Ca -Ionen ist dagegen zu erwarten, daß diese wohl in vielen Fällen an einer anionischen Stelle festgehalten werden, daß aber dann aus Gründen der Elektroneutralität jeweils die zweite anionische Stelle frei bleiben muß.

b) Zersetzung der Bromcumole

Da bei Bromcumol neben der Isopropyl-Gruppe auch der Bromsubstituent abgespalten wird, ist eine gesonderte Besprechung der Zersetzung dieser Substrate notwendig.

Betrachten wir zunächst nur die Abspaltung der Isopropylgruppe, um einen Vergleich der Reaktivität der Bromcumole zu Cumol ziehen zu können, so fällt auf, daß ortho- und para-Bromcumol reaktiver sind als Cumol. Der $-I$ -Effekt des Bromsubstituenten, der den aromatischen Ring „positiviert“, muß deshalb durch den mesomeren $+M$ -Effekt (Brom hat ein freies Elektronenpaar) kompensiert werden. Nur dann läßt sich die größere Reaktionsbereitschaft der Bromcumole unter der Annahme einer S_E-2 Substitution der Isopropylgruppe erklären.

Der primäre Schritt ist also auch hier Substitution des Isopropylrestes durch H^+ des Katalysators, ein Reaktionsschritt, der bereits

⁷ H. JOHNSON, J. physie. Chem. **59** (1955) 827.

bei der Alkylcumol-Zersetzung aufgezeigt wurde. Als zusätzliche Parallel-Reaktion haben wir aber hier den Angriff einer negativen Stelle des Katalysators, der zur nucleophilen Abspaltung des Bromsubstituenten führt. Dadurch findet man auch Cumol und HBr als Reaktionsprodukte.

Im letzten Schritt wird dann Cumol in gewohnter Weise (S_E -2-Substitution der Isopropylgruppe durch H^+ des Kontaktes) zu Benzol gekrackt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchung.

Untersuchung der Reaktion zwischen Wasserstoffatomen und Tetrachlorkohlenstoff nach einer Molekularstrahlmethode

Von

W. SEIDEL, H. MARTIN und F. G. MIETZNER *

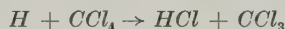
Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 11. September 1965)

Zusammenfassung

Durch Bestrahlung einer hochverdünnten Gasschicht aus CCl_4 -Dampf mit einem ausgeblendeten Strahl „heißer“ Wasserstoffatome wurde die Reaktion



untersucht.

Die Abhängigkeit der HCl -Ausbeute von der Energie der H -Atome liefert eine Aktivierungsenergie von ungefähr 5000 cal; der totale Reaktionsquerschnitt ergibt sich zu etwa 10 \AA^2 entsprechend einem sterischen Faktor von 0,13.

Bei früheren Versuchen¹⁻³, die Reaktion des Wasserstoffatoms mit Cl_2 , CCl_4 und CBr_4 durch Einstrahlen von thermisch erzeugten H -Atomen in die hochverdünnte Atmosphäre des anderen Reaktionspartners zu untersuchen, hatte sich gezeigt, daß die H -Atome nicht nur als Strahlteilchen reagieren. Unter den Versuchsbedingungen ist der atomare Wasserstoff viel langlebiger, als wir angenommen hatten. Noch die durch Wandstöße bereits „abgekühlten“ H -Atome reagieren mit den Halogenpartnern — im Falle von CCl_4 und CBr_4 sogar mit dem zweiten und dritten Halogenatom —, so daß die gesuchte Strahl-

* Dr. F. G. MIETZNER, BASF Ludwigshafen.

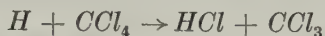
¹ H. MARTIN und H. DISKOWSKL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 964.

² W. SEIDEL, H. MARTIN, H. REHLING und F. G. MIETZNER, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **68** (1964) 504.

³ H.-G. CNOTKA, Dissertation, Kiel 1962.

reaktion von einer gleichzeitig ablaufenden homogenen Gasreaktion überdeckt ist.

Bei einer neuerlichen Untersuchung der Reaktion



ist es nun gelungen, die homogene Simultanreaktion fast völlig dadurch zu unterdrücken, daß der Tetrachlorkohlenstoffdampf dem Reaktionsraum in veränderter Weise zugeführt und sofort an tiefgekühlten Wänden ausgefroren wird. Allerdings reagieren die vagabundierenden H -Atome selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft

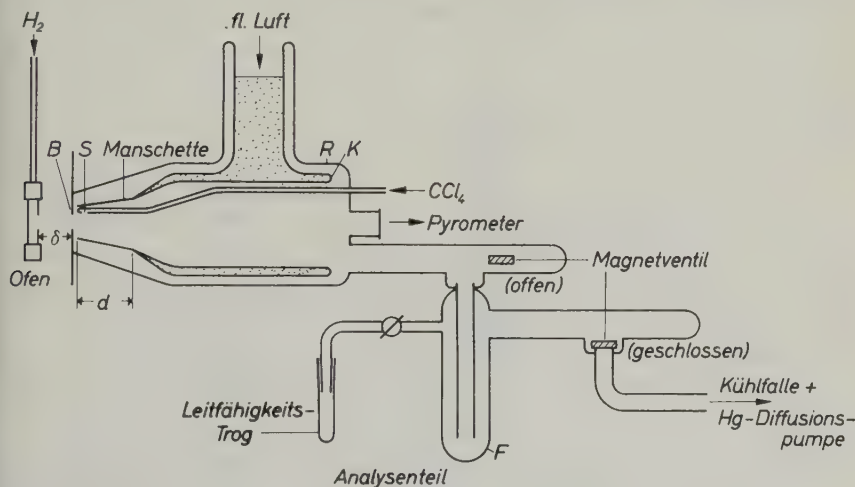


Abb.1. Reaktionsgefäß mit tiefgekühlter Wand (schematisch)

immer noch mit den jetzt als Kondensat vorliegenden CCl_4 -Molekeln. Der Beitrag dieser heterogenen Simultanreaktion zur HCl -Bildung ist dabei von gleicher Größenordnung wie der der reinen Strahlreaktion.

Die in dem angedeuteten Sinne modifizierte, im übrigen a.a.O.² bereits beschriebene Apparatur ist in Abb.1 schematisiert wiedergegeben. Reaktionsgefäß R mit Kühleinsatz K und Analysenteil sind aus Quarz angefertigt. Der mit flüssiger Luft gekühlte Einsatz K trägt eine kegelstumpfförmige Quarz-Manschette, die fast bis zur Blende B reicht. Der durch diese Blende eintretende Molekularstrahl aus Wasserstoffatomen (Temperatur des Molekularstrahlofens 2100 bis 2500 °K) durchsetzt im Bereich der Manschette eine

Schicht von CCl_4 -Dampf*, der über ein Rohr mit Schlitz S in zeitlich konstanter Menge zugeführt wird. Die Dichte dieser Gasschicht beträgt an der Blende $4,6 \cdot 10^{12}$ Molekeln/cm³. Sie fällt über die Länge d der Manschette auf Null ab, da am Manschettenansatz die Kühlung mit flüssiger Luft vollständige Kondensation erzwingt. Am nicht gekühlten Ende der Manschette liegt die Temperatur mit 210°K über der Kondensationstemperatur.

Während nicht umgesetztes CCl_4 (und auch entstandenes CCl_3) von der Kühlfläche aufgefangen wird, werden restlicher Wasserstoff und gebildeter Chlorwasserstoff durch den Analysenteil (Abb.1)

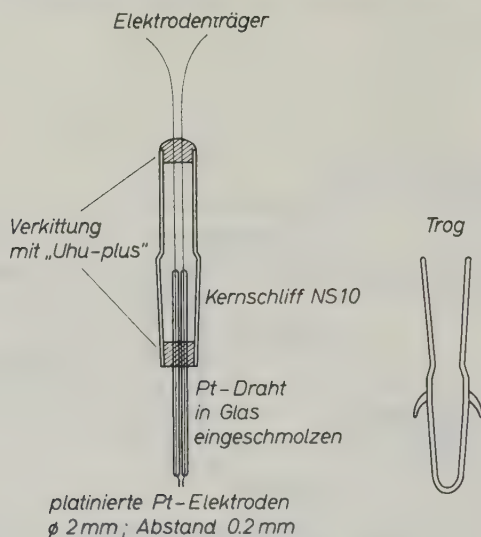


Abb. 2. Mikroleitfähigkeitszelle

abgepumpt. An den Analysenteil ist der Trog einer Mikro-Leitfähigkeitszelle (Abb. 2) angesetzt, in den vor Versuchsbeginn 200 bis 300 mg Leitfähigkeitswasser ($4,8 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) eingewogen werden. Das

* Es handelt sich hier nicht eigentlich um gekreuzte Molekularstrahlen⁴⁻⁷, weil die Quarzmanschette im Mittel nicht so tief gekühlt ist, daß der durch den Schlitz eingeführte CCl_4 -Dampf sofort ausgefroren wird.

⁴ E. H. TAYLOR und S. DATZ, J. chem. Physics **23** (1955) 1711.

⁵ G. H. KWEI, J. A. NORRIS und D. R. HERSCHBACH, Bull. Amer. physic. Soc. **5** (1960) 503.

⁶ S. DATZ, D. R. HERSCHBACH und E. H. TAYLOR, J. chem. Physics **35** (1961) 1549.

⁷ D. BECK, E. F. GREEN und J. ROSS, J. chem. Physics **37** (1962) 2895.

Wasser wird bei geschlossenen Magnetventilen im Vakuum in die mit flüssiger Luft gekühlte Falle *F* eindestilliert. Es verteilt sich als feine Eisschicht auf der Fallenwand und sorgt für eine quantitative Kondensation des beim Bestrahlungsversuch aus dem Reaktionsgefäß abströmenden Chlorwasserstoffs. Wenn die Bestrahlung beendet ist, werden die Magnetventile wieder geschlossen, und das Kondensat wird aus der Falle *F* in den nun mit flüssiger Luft gekühlten Leitfähigkeitstrog destilliert. (Wegen dieser Destillation muß der Analysenteil aus Quarz angefertigt sein, denn nur in Quarzgefäßen gelingt eine quantitative Überführung von mit Eis aufgefangenen *HCl*-Mengen bis hinunter zu 10^{-8} Mol ⁸.) Nach dem Auftauen und Einsetzen des Elektrodenträgers (Abb. 2) kann die Menge des bei der Reaktion entstandenen Chlorwasserstoffs aus einer Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit bestimmt werden. Der von einer *Hg*-Diffusionspumpe durch den Analysenteil gezogene Wasserstoff wird in ein Auffangvolumen gepumpt; aus seiner Menge kann die Intensität des *H*-Atomstrahls ermittelt werden ^{1,2}.

Die neben der Strahlreaktion ablaufende Reaktion diffus von der Gefäßwand reflektierter *H*-Atome mit an der Kühlfläche kondensiertem *CCl₄* verhindert eine unmittelbare Erfassung der Produkte der Strahlreaktion. Mit der Annahme, daß Strahl- und Wandreaktion unabhängig voneinander verlaufen, wurde die Wandreaktion in der Weise für sich bestimmt, daß zunächst eine *CCl₄*-Schicht auf die Kühlfläche kondensiert und anschließend — ohne weitere *CCl₄*-Zufuhr — der Wasserstoff in den Reaktionsraum eingestrahlt wurde. Dabei waren die Temperaturen des Molekularstrahlofens etwa die gleichen wie bei den eigentlichen Strahlversuchen. Subtrahiert man die so erhaltenen *HCl*-Mengen von den entsprechenden in den Strahlversuchen erhaltenen Gesamt Mengen an Chlorwasserstoff, so kann die Differenzmenge der primären Strahlreaktion zugeordnet werden*.

Für die Auswertung der Versuchsergebnisse wird ein Ausdruck für die Zahl Z_r der reaktiven Stöße zwischen Gasschichtmolekeln (Index 1) und Strahlteilchen (Index 2) benötigt, wobei zu berücksichtigen ist, daß die auf-

* Der Anteil einer eventuellen homogenen Folgereaktion, wie sie bei den älteren Versuchen auftrat ¹⁻³, läßt sich rechnerisch abschätzen⁸. Er beträgt weniger als 1% der durch Strahl- und Wandreaktion erzeugten *HCl*-Menge, wenn man die hier gewonnene Aktivierungsenergie und den Reaktionsquerschnitt oder die nach SEMJONOW⁹ zu erwartenden Werte verwendet.

⁸ F. G. MIETZNER, Dissertation, Kiel 1963.

⁹ N. N. SEMJONOW, „Einige Probleme der chemischen Kinetik und Reaktionsfähigkeit“. Akademie-Verlag Berlin 1961, S. 27.

tretenden Teilchendichten 1N_i hier Funktionen einer Schichtdickenkoordinate x sind, die in Flugrichtung der Strahlteilchen zählt. Für einen Strahl mit der Querschnittsfläche F (Blendenöffnung) gilt als Zahl der reaktiven Zusammenstöße

$$Z_r = F \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^d \sigma(V) {}^1N_1(x) {}^1N_2(x) f(v_1) f(v_2) dv_1 dv_2 dx. \quad (1)^*$$

V = Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner

$\sigma(V)$ = totaler Reaktionsquerschnitt¹⁰

${}^1N_i(x)$ = Teilchendichten der Stoßpartner an der Stelle x

$f(v_i)$ = Geschwindigkeitsverteilungsfunktion der Stoßpartner

d = Dicke der durchstrahlten Gasschicht.

Mit der Annahme eines linearen Dichtegefälles der CCl_4 -Molekeln in der Gasschicht von der Länge d wird

$${}^1N_1(x) = {}^1N_{10} \frac{d-x}{d} \quad (2)$$

mit ${}^1N_{10} = CCl_4$ -Dichte am Strahleintritt.

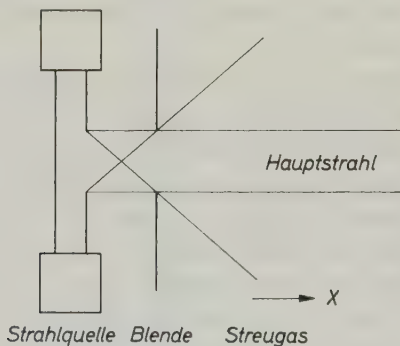


Abb. 3. Zur Ableitung der Strahlteilchendichte

Die Strahlpartikeldichte längs der Schichtdickenkoordinate hängt von mehreren Einflüssen ab. In seinem Mittelbereich (vgl. Abb. 3) verliert der Strahl an Intensität durch Divergenz, durch elastische Streuung und durch reaktive Stöße. Partikeln, die den Hauptstrahl infolge der Divergenz verlassen, finden nach einer Flugstrecke x (von der Eintrittsblende aus gezählt) nahezu die gleiche Partnerdichte vor, als hätten sie den Mittelbereich gar nicht verlassen. Die Strahldivergenz wirkt sich lediglich als Verlagerung eines möglichen Reaktionsortes aus. Die Divergenzverluste können daher außer acht bleiben. Wegen ihrer relativen Seltenheit können auch die reaktiven Stöße keinen nennenswerten Einfluß auf die Strahlteilchendichte entlang der x -Koordinate

* Die in Zitat ⁶ verwendete Beziehung für die Reaktionswahrscheinlichkeit der Strahlreaktion war unkorrekt abgeleitet. Das Ergebnis der dort vorgenommenen Abschätzung wird jedoch nicht wesentlich betroffen.

¹⁰ M. A. ELIASON und J. O. HIRSCHFELDER, J. chem. Physics **30** (1959) 1426.

nehmen. Somit bleibt allein der Einfluß der elastischen Streuung, und bei dieser nur solche Stoßvorgänge, die eine stärkere Änderung der Flugbahn verursachen. Für die elastische Streuung möge daher ein gaskinetischer Stoßquerschnitt σ_e gelten, wie er sich aus Literaturwerten zusammensetzen läßt¹¹. In solcher Weise elastisch aus dem Hauptstrahl hinausgestreute Teilchen sind für eine Reaktion verloren, weil sie praktisch keine Chance für einen Zweitstoß haben, ehe sie auf die Gefäßwand treffen.

Bezeichnet $I(0)$ die Strahlintensität an der Stelle des Eintretens in ein Streugas, so ist die Restintensität nach einer Strecke x

$$I(x) = I(0) \exp \left[- \int_0^x \frac{dx}{A} \right]$$

mit der freien Weglänge $A = [\sigma_e {}^1N_1(x)]^{-1} = \left[\frac{\sigma_e {}^1N_{10}}{d} (d-x) \right]^{-1}$. Die Integration in den angegebenen Grenzen liefert

$$I(x) = I(0) \exp [-Ad^2] \exp [A(d-x)^2] \quad (3)$$

mit $A = \frac{\sigma_e {}^1N_{10}}{2d}$. Die Verteilung nach Geschwindigkeiten ergibt bei einem Strahl, in dessen Quelle die MAXWELL-Verteilung herrscht,

$$dI(x;v) = I(x) \frac{2}{\alpha^4} v^3 \exp [-v^2/\alpha^2] dv.$$

$\alpha = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2}$ ist die häufigste Geschwindigkeit. Im Volumenelement Fdx an der Stelle x sind dann

$$dN(x;v) = dI(x;v) \frac{dx}{v} = I(x) \frac{2}{\alpha^4} v^2 \exp [-v^2/\alpha^2] dv dx$$

Strahlteilchen mit Geschwindigkeiten zwischen v und $v + dv$ gleichzeitig vorhanden. Nach Integration über alle v und Division durch Fdx folgt für die Partikeldichte im betrachteten Volumenelement

$${}^1N_2(x) = \frac{\pi^{1/2}}{2F\alpha_2} I(0) \exp [-Ad^2] \exp [A(d-x)^2]. \quad (4)$$

Führt man Gl. (2) und Gl. (4) in Gl. (1) ein, so wird

$$Z_r = \frac{\pi^{1/2}}{2\alpha_2} \Phi(x) I(0) {}^1N_{10} \int_0^\infty \int_0^\infty \sigma(V) V f(v_1) f(v_2) dv_1 dv_2 \quad (5)$$

mit dem Schichtdickenintegral

$$\Phi(x) = \frac{1}{d} e^{-Ad^2} \int_0^d (d-x) \exp [A(d-x)^2] dx;$$

die Integration ergibt $\Phi(x) = \frac{1}{2Ad} (1 - \exp [-Ad^2])$.

¹¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN Bd. I, 1 (6. Aufl.) S. 325 und S. 369 ff.

Der Integrand in Gl. (5) vereinfacht sich im vorliegenden Fall wesentlich wegen $\alpha_1 \ll \alpha_2$. In diesem Fall ist die Relativgeschwindigkeit beim Stoß praktisch gleich der Geschwindigkeit der Strahlteilchen (v_2), so daß über $f(v_1) dv_1$ für sich integriert werden kann. Der Integrand lautet dann

$$4\pi^{-1/2} \alpha_2^{-3} \sigma(v_2) v_2^3 \exp[-v_2^2/\alpha_2^2].$$

Für das Modell harter Kugeln, bei denen im Stoß nur die Zentrallinien-,komponente“ der kinetischen Relativenergie zur Aktivierung verfügbar sein soll — (vgl. ELIASON und HIRSCHFELDER¹⁰) —

$$\sigma(v) = \sigma_r \left[1 - \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right],$$

wird das Integral der Gl. (5) nach Einführung der neuen Variablen $u = v/\alpha$ zu

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \int_0^\infty \dots dv_1 dv_2 &= 4\pi^{-1/2} \alpha_2 \sigma_r \int_{u^*}^\infty \left(1 - \frac{u^{*2}}{u^2} \right) u^3 \exp(-u^2) du \\ &= 2\pi^{-1/2} \alpha_2 \sigma_r \exp(-u^{*2}). \end{aligned}$$

Damit ist die gesuchte Zahl der reaktiven Stöße

$$Z_r = \Phi(x) I(0) {}^1N_{10} \sigma_r \exp(-u^{*2}). \quad (6)$$

Nach Voraussetzung ist Z_r hier gleich der Zahl der je Zeiteinheit im Zweierstoß gebildeten HCl -Molekeln; diese Zahl wird im Experiment ermittelt. Führt man die Größe $\varphi = Z_r/[\Phi(x) I(0) {}^1N_{10}]$ ein, so wird nach Gl. (6)

$$\varphi = \sigma_r \exp(-u^{*2}). \quad (7)$$

Der Zusammenhang zwischen u^{*2} und der Aktivierungsenergie E^* folgt aus den Beziehungen:

$$\begin{aligned} \alpha_2^2 &= \frac{2RT}{M_2}; \quad V^{*2} = 2 \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} E^* \approx v_2^{*2} \\ \text{und } M_1 &\gg M_2. \text{ Es ist } u^{*2} = \frac{E^*}{RT_2}. \end{aligned}$$

Für zwei verschiedene Temperaturen T_2 und T_2' der Strahlquelle lassen sich aus den Gl. (7) die Parameter σ_r und E^* berechnen.

Zusammenstellung der apparativen und experimentellen Daten:

Abstand Strahlquelle — Blende	$\delta = 2 \text{ cm}$
Länge der Manschettenzone	$d = 7 \text{ cm}$
Höhe des Molekularstrahls	$h = 1 \text{ cm}$
Breite des Molekularstrahls	$w = 0,1 \text{ cm}$
Volumen des Manschettenraumes	ca. 100 cm^3
Gesamtinhalt des Reaktionsgefäßes	1000 cm^3
Gekühlte Fläche	ca. 400 cm^2

Gesamtfläche ca. 550 cm²

Dauer der Bestrahlungsversuche 1 Stunde

T_0 = Temperatur der Strahlquelle [°K]

p_0 = H_2 -Gesamtdruck in der Strahlquelle [Torr]

α_0 = Dissoziationsgrad in der Strahlquelle

\dot{n}_{H_2} = während der Versuchsdauer im Auffangvolumen gesammelter Wasserstoff [mol/std]

$I(0)$ = Intensität der H -Atome an der Blende [Atome/sec]

\dot{n}_{HCl} = Zahl der sekundlich entstandenen HCl -Molekeln [Molekeln/sec]

Gesamtreaktion:

T_0	p_0	α_0	$\dot{n}_{H_2} \cdot 10^5$	$I(0) \cdot 10^{-15}$	$\dot{n}_{HCl} \cdot 10^{-13}$
2468	0,066	0,780	6,20	17,52	26,19
2466	0,066	0,778	6,30	17,76	28,75
2305	0,064	0,502	6,03	11,95	13,30
2308	0,064	0,506	6,05	12,07	12,75
2145	0,0645	0,233	6,92	6,96	1,20
2150	0,063	0,240	6,80	7,03	0,21
2152	0,064	0,244	6,40	6,71	2,16
2137	0,066	0,221	6,30	6,01	0,17

„Wand“-Reaktion:

T_0	p_0	α_0	$\dot{n}_{H_2} \cdot 10^5$	$I(0) \cdot 10^{-15}$	$\dot{n}_{HCl} \cdot 10^{-13}$
2476	0,067	0,788	6,33	17,97	18,37
2495	0,067	0,805	6,33	18,27	19,29
2300	0,064	0,489	6,10	11,78	6,07
2301	0,064	0,489	6,00	11,60	6,46
2141	0,066	0,226	6,20	6,06	0,402
2128	0,066	0,210	6,30	5,78	0,219

Wegen der mangelhaften Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei der untersten Ofentemperatur wurden nur die bei den beiden oberen Temperaturen erhaltenen Resultate zur Auswertung herangezogen, und zwar in Form der folgenden Mittelwerte:

$$T_0 = 2467^\circ \text{K}$$

$$T_0' = 2307^\circ \text{K}$$

$$I(0) = 17,64 \cdot 10^{15} \text{ Atome/sec}$$

$$I(0)' = 12,01 \cdot 10^{15} \text{ Atome/sec}$$

Gesamtreaktion:

$$\dot{n}_{HCl} = 27,47 \cdot 10^{13} \text{ Molekeln/sec}; \dot{n}_{HCl}' = 13,03 \cdot 10^{13} \text{ Molekeln/sec}$$

„Wand“-Reaktion:

$$\dot{n}_{HCl} = 17,46 \cdot 10^{13} \text{ Molekeln/sec}^* \quad \dot{n}_{HCl}' = 6,64 \cdot 10^{13} \text{ Molekeln/sec}^*.$$

Der Zahlenwert des Schichtdickenintegrals errechnet sich zu

$$\Phi(x) = 3,293.$$

Der gaskinetische Stoßquerschnitt für den elastischen Stoß heißer H -Atome auf kalte CCl_4 -Molekeln ergibt sich aus Literaturangaben zu $\sigma_e = 76,6 \text{ \AA}^2$ ¹¹.

Die numerische Auswertung der Gl. 7 liefert bei Verwendung der obigen Mittelwerte

$$E^* = 4859 \text{ cal} \quad \sigma_r = 10,2 \text{ \AA}^2.$$

Der hier ermittelte totale Reaktionsquerschnitt entspricht einem sterischen Faktor von $P = \sigma_r/\sigma_e = 0,133$.

Für den niedrigsten φ -Wert bei 2307°K und den höchsten bei 2467°K erhält man $E^* \approx 12000 \text{ cal}$. Dieser Wert liegt zweifellos zu hoch. Auch das aus den Mittelwerten erhaltene Resultat ist möglicherweise noch zu groß. Die unerwartet starke Abnahme der HCl -Gesamtausbeute bei der niedrigsten Quelltemperatur legt die Vermutung nahe, daß die Ausbeute bei der mittleren Temperatur auch noch etwas zu niedrig gefunden wird. Eine relative Erhöhung gegenüber der Ausbeute bei der höchsten Temperatur, bei der eventuelle systematische Verluste nicht mehr so ins Gewicht fallen, würde zu einem kleineren Wert für die Aktivierungsenergie führen, wie er von VANCE und BAUMAN¹² gefunden wurde ($E^* = 3450 \text{ cal}$) und wie er nach einer empirischen Regel von SEMJONOW⁹ zu erwarten ist ($E^* = 3100 \text{ cal}$). Im Gegensatz zu dem von VANCE und BAUMAN erhaltenen Ergebnis liegt der hier ermittelte sterische Faktor jedoch in der für Reaktionen dieser Art zu erwartenden Größenordnung¹³.

Die Zusammenstellung der Meßergebnisse zeigt, daß die gefundenen Werte mit relativ starken Schwankungen behaftet sind. Die Sicherheit der verwendeten Mittelwerte ist nicht sehr groß. Zweifellos gelänge eine Verbesserung durch eine größere Zahl von Messungen mit erheblich verlängerter Bestrahlungsdauer. Diese Möglichkeit wurde

* Die Werte für die „Wand“-Reaktion entstehen nach Umrechnung auf die obigen Mittelwerte für T_0 und $I(0)$.

¹² I. E. VANCE und W. C. BAUMAN, J. chem. Physics **6** (1938) 811.

¹³ N. N. SEMJONOW, loc. cit. ⁹ S. 3.

indessen nicht weiter verfolgt, weil die Notwendigkeit einer Aufspaltung der Gesamtreaktion in Strahl- und Heterogenreaktion bliebe und dadurch die Ergebnisse mit den Nachteilen einer solchen Differenzmethode behaftet blieben.

Die Brauchbarkeit der hier geschilderten Methode wird erst bei Reaktionen mit noch größerer Aktivierungsenergie zufriedenstellend, bei denen eine Heterogenreaktion bei der Temperatur der flüssigen Luft keine Rolle mehr spielt. Untersuchungen in dieser Richtung sind Gegenstand noch nicht abgeschlossener Arbeiten.

Für die großzügige finanzielle Unterstützung haben wir der MAX-BUCHNER-Forschungstiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu danken.

Ermittlung thermodynamischer Daten von Doppeloxiddbildungen aus Gleichgewichtsmessungen

Von

NORBERT G. SCHMAHL und ERICH MINZL

Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 17. September 1965)

Zusammenfassung

Auf Grund von Messungen des Zersetzungsdruckes sind an den Dreistoffsystemen $\text{Cu}-\text{Cr}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Rh}-\text{O}$, $\text{Ag}-\text{Rh}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Ca}-\text{O}$ und $\text{Cu}-\text{Zn}-\text{O}$ Phasenverhältnisse untersucht und thermodynamische Daten mehrerer auftretender Doppeloxide ermittelt worden.

1. Aus den Temperaturabhängigkeiten der unvarianten Gleichgewichte $4 \text{CuCr}_2\text{O}_4 = 2 \text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4 + 2 \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ sowie $2 \text{CuO} + 2 \text{CuCr}_2\text{O}_4 = 2 \text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ konnten die Größen ΔG , ΔH und ΔS für die Vorgänge $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{CuCr}_2\text{O}_4$ und $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ermittelt werden. Das Gleichgewicht des CuCr_2O_4 -Zerfalles und dessen Temperaturabhängigkeit wurde erstmalig gemessen.

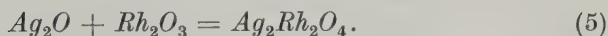
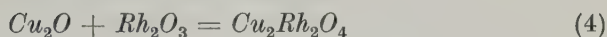
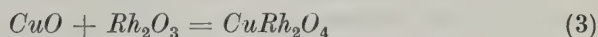
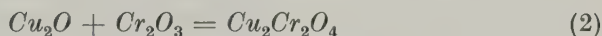
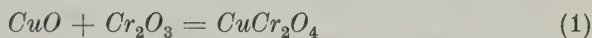
2. Frühere Messungen von SCHENCK und FINKENER im System $\text{Cu}-\text{Rh}-\text{O}$ konnten auf ΔG , ΔH und ΔS ausgewertet werden, nachdem durch eine neuere Untersuchung des Grundsystems $\text{Rh}-\text{O}^{35}$ hierzu die Voraussetzungen geschaffen waren. Das ältere Phasendreieck wurde abgeändert. Die behandelten Additionen sind: $\text{CuO} + \text{Rh}_2\text{O}_3 = \text{CuRh}_2\text{O}_4$ und: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Rh}_2\text{O}_3 = \text{Cu}_2\text{Rh}_2\text{O}_4$.

3. Die qualitative Aussage von R. SCHENCK, daß Silber bei Gegenwart von Rh_2O_3 durch Sauerstoff zu $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}_4$ oxydiert werden kann, ist durch Gleichgewichtsmessungen untersucht worden. Die Verbindung $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}_4$ wurde mit vollem Sauerstoffgehalt dargestellt, die Temperaturfunktion ihres Zersetzungsgleichgewichtes angegeben, sowie die thermodynamischen Größen der Reaktion: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{Rh}_2\text{O}_3 = \text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}_4$.

4. Abbauisothermen von $\text{CuO}-\text{CaO}$ -Mischungen bei 1000°C zeigen das Auftreten der Verbindung Ca_2CuO_3 , eine kleine Löslichkeit von CuO in CaO , sowie das Auftreten von Schmelzen.

5. Im System $\text{CuO}-\text{ZnO}$ werden kleine gegenseitige Löslichkeiten festgestellt.

Das systematische Studium von Reaktionen der Kupferoxide mit anderen Oxiden oder mit zugesetzten Metallen führt auf vielfältige Probleme. Unter diesen sind zu nennen: Die Mischkristallbildung des monoklinen CuO mit den kubischen Oxiden NiO ¹, MgO ^{2,3}, CoO ⁴ sowie dem tetragonalen PdO ⁵ und die Legierungsbildung des Kupfers mit den Edelmetallen Palladium⁵, Platin und Gold⁶. Bei den Dreistoffsystemen $Cu-Fe-O$ ⁷ sowie $Cu-Mn-O$ und $Cu-Ti-O$ ⁸ traten kompliziertere Phasenverhältnisse auf, deren quantitativ thermodynamische Ausdeutung bisher nicht erfolgt ist. Bei den anschließend zu behandelnden Systemen $Cu-Cr-O$ und $Cu-Rh-O$ liegen die Verhältnisse für eine thermodynamische Auswertung deshalb besonders günstig, weil hier die Gleichgewichtsverschiebungen, welche die beteiligten Grundsysteme erfahren, sehr weitgehend univariant erfolgen. Da auch für das System $Ag-Rh-O$ hinreichend günstige Verhältnisse für eine Auswertung angetroffen werden, soll seine Untersuchung ebenfalls hier beschrieben werden. Die Reaktionen, deren thermodynamische Daten zugänglich gemacht werden konnten, sind folgende:



¹ N. G. SCHMAHL und F. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **332** (1964) 217.

² N. G. SCHMAHL und E. MINZL, Z. physik. Chem. Neue Folge **41** (1964) 66.

³ N. G. SCHMAHL, J. BARTHEL und G. F. EIKERLING, Z. anorg. allg. Chem. **332** (1964) 230.

⁴ N. G. SCHMAHL und B. STEMMLER (bisher unveröffentlicht), vgl.: Dissertation, B. STEMMLER, Saarbrücken Universität (demnächst).

⁵ N. G. SCHMAHL und E. MINZL, Die Untersuchung der $CuO-PdO$ -Mischkristallbildung und ihre Beteiligung an den Gleichgewichten des Systems $Cu-Pd-O$. Z. physik. Chem. Neue Folge **47** (1965) 142.

⁶ N. G. SCHMAHL und E. MINZL, Bestimmung von Kupferaktivitäten in $Cu-Pt$ - und $Cu-Au$ -Legierungen mit Hilfe oxidischer Zersetzungsdrucke. Z. physik. Chem. Neue Folge **47** (1965) 164.

⁷ N. G. SCHMAHL und F. MÜLLER, Arch. Eisenhüttenwes. **35** (1964) 527.

⁸ N. G. SCHMAHL und F. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **332** (1964) 12.

Der Weg zu diesen Daten führt über die direkte Messung von Sauerstoffdrucken im Temperaturbereich zwischen 800 und 1100°C. Die beiden entscheidenden Grundsysteme, welche durch die zugesetzten Oxide in der gewünschten Weise abgewandelt werden konnten, sind:



In Ergänzung der systematischen Untersuchungen an Dreistoffsystemen des Kupfers wird weiterhin über die Systeme $\text{CuO}-\text{CaO}$ und $\text{CuO}-\text{ZnO}$ berichtet.

Das System $\text{Cu}-\text{Cr}-\text{O}$

Die Festkörperreaktionen von Kupferoxiden mit Chromoxid nach den Gleichungen (1) und (2) können in ihren thermodynamischen Eigenschaften zugänglich gemacht werden, wenn sich mit Hilfe eines Phasendreieckes zeigen läßt, daß die genannten Phasen im praktisch reinen Zustand an den univarianten Gleichgewichten beteiligt sind, die mit Hilfe von direkt meßbaren Sauerstoffdrucken erfaßt werden. Solche Messungen sind bisher von SCHENCK und KURZEN¹⁰ ausgeführt worden. Sie erweiterten frühere Untersuchungen von WÖHLER und WÖHLER¹¹. Während WÖHLER und WÖHLER jedoch die Beteiligung sowohl von $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ als auch von CuCr_2O_4 an den gemessenen Gleichgewichten angenommen hatten, war von SCHENCK auf Grund der starken Druckerhöhung gemäß der SCHENCKschen Regel^{12a,12b} ausschließlich die Beteiligung von $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ angenommen worden. Deshalb war experimentell zu prüfen, ob und in welcher Weise die Phase CuCr_2O_4 an den Zersetzungsgleichgewichten teilnimmt oder ob sie daran nicht beteiligt ist. Zu diesem Zweck sind in Erweiterung der bei⁹ mitgeteilten Ergebnisse weitere Versuche ausgeführt worden. Die Verbindung CuCr_2O_4 ist bei den in Frage kommenden Temperaturen eine bekannte Substanz^{11,13,16}.

⁹ Dissertation E. MINZL, Universität-Saarbrücken 1963.

¹⁰ R. SCHENCK und F. KURZEN, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1937) 97.

¹¹ L. WÖHLER und P. WÖHLER, Z. physik. Chem. **62** (1908) 440.

^{12a} R. SCHENCK, Angew. Chem. **49** (1936) 651.

^{12b} N. G. SCHMAHL, Naturforsch. Med. Dtschl. 1939–1946 **27** (1948) 12.

¹³ L. WÖHLER, W. PLÜDDEMANN und P. WÖHLER, Z. physik. Chem. **62** (1908) 641.

¹⁴ W. H. LOCKWOOD und J. C. W. FRAZER, J. physic. Chem. **38** (1934) 735.

¹⁵ J. D. STROUPE, J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 569.

¹⁶ R. LADISCH und A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941) 137.

Oberhalb von 627°C hat sie eine kubische, unterhalb dieser Temperatur eine tetragonal deformierte Spinellstruktur (ONISHI und TERANISHI⁴⁴ sowie BERTAUT und DELORME⁴⁵).

¹⁷ G. WAGNER, G. M. SCHWAB und R. STAEGGER, Z. physik. Chem., Abt. B **27** (1934) 439.

¹⁸ G. F. HÜTTIG, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935) 527.

¹⁹ G. F. HÜTTIG und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935) 225.

²⁰ E. C. LORY, J. physik. Chem. **37** (1933) 685.

²¹ J. C. W. FRAZER und L. HEARD, J. physik. Chem. **42** (1938) 855.

²² J. C. W. FRAZER und C. G. ALBERT, J. physik. Chem. **40** (1936) 101.

²³ K. STAHL, Z. physik. Chem., Abt. B **37** (1937) 81.

²⁴ P. W. SELWOOD, F. N. HILL und H. BOARDMANN, J. Amer. chem. Soc. **68** (1946) 2055.

²⁵ H. ADKINS und R. CONNOR, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 1092.

²⁶ M. GRÖGER, Z. anorg. Chem. **76** (1912) 30.

²⁷ E. KODES und E. RÖTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **264** (1951) 34 (vgl. Dissertation E. RÖTTIG, Jena 1950, S. 43).

²⁸ R. SCHENCK und H. KEUTH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46** (1940) 298.

²⁹ R. SCHENCK und H. KEUTH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46** (1940) 309.

³⁰ J. RABES und R. SCHENCK, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **51** (1948) 37.

³¹ M. HANSEN und K. ANDERKO, Constitution of Binary Alloys. Mc. Graw-Hill Book Company Inc., New-York-Toronto-London 1958.

³² W. O. PHILBROOK und M. B. BEVER sowie H. B. EMERIK und B. M. LARSEN, Basic Open Hearth Steelmaking. Herausgegeben von dem American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York 1951.

³³ O. KUBASCHEWSKI und E. L. L. EVANS, Metallurgische Thermochemie. VEB Verlag Technik, Berlin 1959.

^{34a} R. SCHENCK und F. FINKENER, Ber. dtsh. chem. Ges. **75** (1942) 1962.

^{34b} F. FINKENER, Dissertation, Universität Marburg 1938.

³⁵ N. G. SCHMAHL und E. MINZL, Z. physik. Chem. Neue Folge **41** (1964) 78.

³⁶ E. RAUB und W. PLATE, Z. Metallkunde **48** (1957) 530.

³⁷ H. SCHMALZRIED, Z. physik. Chem. Neue Folge **25** (1960) 178.

³⁸ R. SCHENCK, A. BATHE, H. KEUTH und S. SÜSS, Z. anorg. allg. Chem. **249** (1942) 88.

³⁹ R. SCHENCK und H. KORZILLIUS, vgl. Dissertation H. KORZILLIUS, Marburg-Universität 1937.

⁴⁰ H. LE CHATELIER, Bull. Soc. Chim. **48** (1887) 342.

⁴¹ G. N. LEWIS, Z. physik. Chem. **55** (1906) 449.

⁴² G. F. KEYES und H. HARA, J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 479.

⁴³ A. F. BENTON und L. C. DRAKE, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2186.

⁴⁴ H. OHNISHI und T. TERANISHI, J. phys. Soc. Japan **16** (1961) 35.

⁴⁵ E. P. BERTAUT und C. DELORME, C. R. **239** (1954) 505.

Über die katalytischen Eigenschaften des Systems $\text{Cu}-\text{Cr}-\text{O}$ liegen umfangreiche Untersuchungen vor^{11,13,17-24}.

Um den Anschluß an die Messungen von SCHENCK und KURZEN sowie von WÖHLER und WÖHLER zu gewinnen, sind mit dem von SCHENCK und KURZEN gewählten Mischungsverhältnis $3\text{CuO} : 1\text{Cr}_2\text{O}_3$

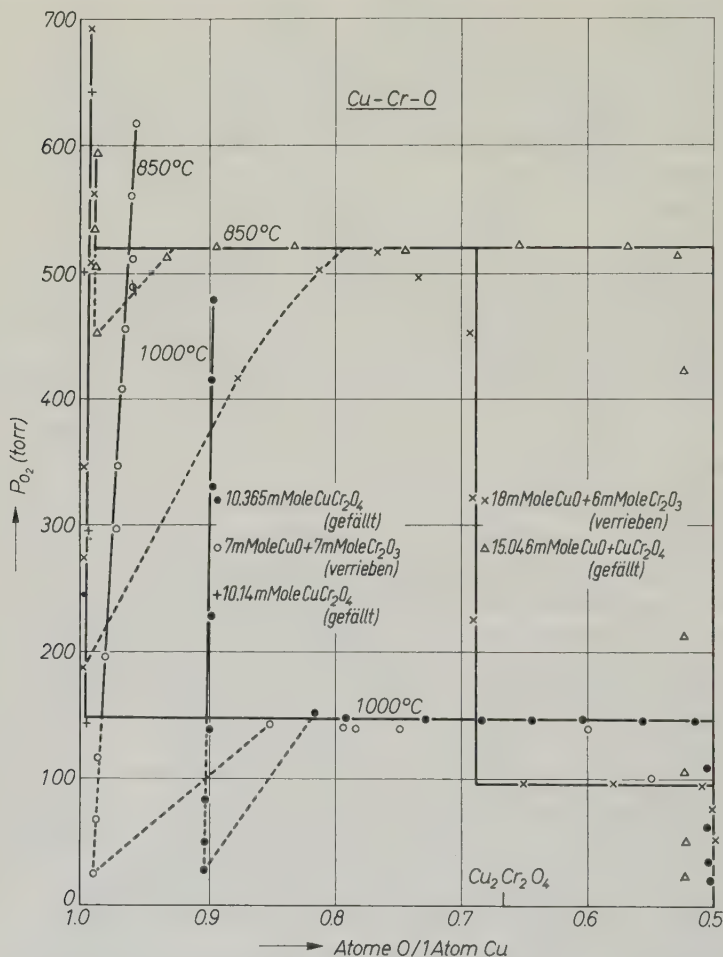


Abb. 1. Isotherme Abbauten von gefällten und verriebenen $\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Mischungen bei 850 und 1000°C

bei 850°C neue Messungen ausgeführt worden. Dabei zeigte es sich, daß für die Gleichgewichtseinstellungen bei einem isothermen Abbau von verriebenem CuO und Cr_2O_3 u.U. mehrere Monate gebraucht werden und daß auch dann noch die Gleichgewichtseinstellungen

[schlecht reproduzierbar sind. Deshalb ist anschließend durch Fällung von CuCrO_4 und nachfolgende Zersetzung des Fällungsproduktes bei $600 - 700^\circ\text{C}$ ein Präparat ($1\text{CuO} + 1\text{CuCr}_2\text{O}_4$) hergestellt worden. [Fällungsbedingungen: $1/3$ Mol $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ in 220 ml H_2O mit $1/3$ Mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml H_2O versetzt. Niederschlag abgesaugt, gewaschen und bei 110°C getrocknet. Die Untersuchung des Glühproduktes geschah durch Reduktion mit Wasserstoff und nachfolgende Herauslösung des Kupfers mit HNO_3 und Elektrolyse des Kupfers.] Die Arbeitsweise geht zurück auf^{11,20,21,25,26}. Das Ergebnis

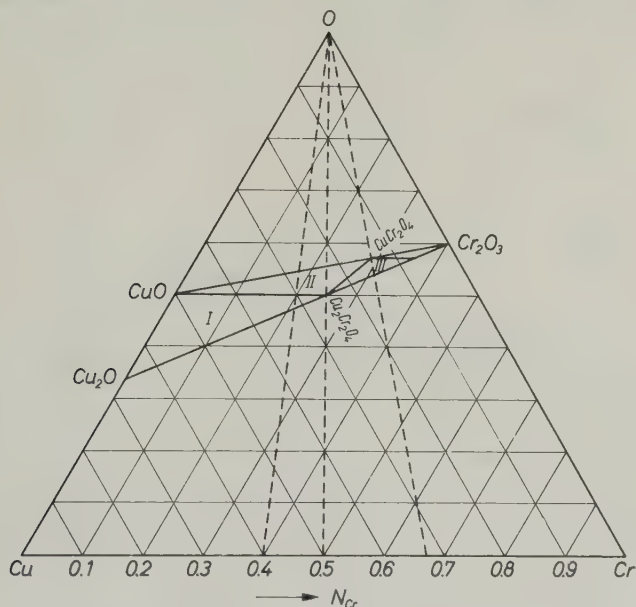


Abb.2. Phasendreieck $\text{Cu}-\text{Cr}-\text{O}$ nach Messungen bei 850 und 1000°C

der Abbauten des Fällungsproduktes ($\text{CuO} + \text{CuCr}_2\text{O}_4$) bei 850°C sowie des Verreibungsproduktes $3\text{CuO} : 1\text{Cr}_2\text{O}_3$ ist in Abb. 1 dargestellt. Die Einstelldauer für das Fällungsprodukt, welches durch Pressen stark verdichtet wurde, beträgt pro Meßpunkt im Durchschnitt 5 Tage. Die hohen Einstellgeschwindigkeiten, von denen¹⁰ und ¹¹ berichten, konnten wir nicht realisieren. Der Horizontalendruck wurde mit 520 Torr in guter Übereinstimmung mit¹⁰ und ¹¹ gefunden. Wie aus dem Phasendreieck (Abb.2) verständlich wird, liefert das Fällungsprodukt eine Horizontale bis zum Abbauende $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, während das verriebene Produkt $3\text{CuO} : 1\text{Cr}_2\text{O}_3$ an der Stelle $1\text{CuO} :$

$1 \text{ Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ einen vertikalen Abfall erleidet. Weil der Abbau des CuO -Überschusses bei 850°C nur niedrige Drucke liefert, ist an dieser Stelle die Temperatur auf 1000°C gesteigert worden, und es tritt nunmehr die für das reine $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Gleichgewicht erwartete Horizontale bei 96 Torr auf.

Eine Entscheidung zwischen der SCHENCKschen Deutung der Phasenverhältnisse und der Annahme von WÖHLER u. a. mußte sich durch Abbau von Präparaten der Zusammensetzung $1 \text{ CuO} : 1 \text{ Cr}_2\text{O}_3$

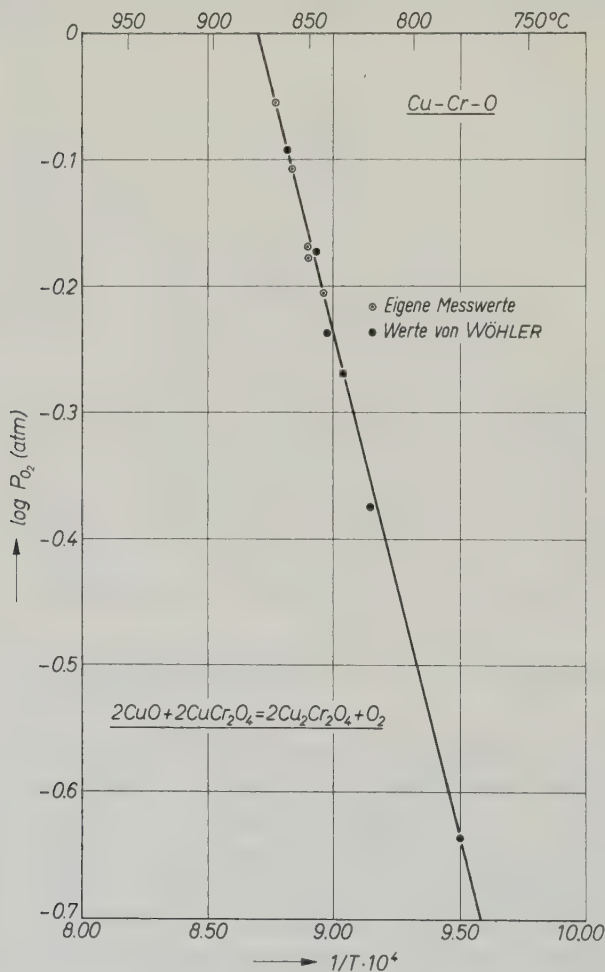


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffdrucke für die Reaktion: $2 \text{ CuO} + 2 \text{ CuCr}_2\text{O}_4 = 2 \text{ Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ nach Messungen von WÖHLER¹¹ und nach eigenen Ergebnissen

erbringen lassen. Präparate dieses Mischungsverhältnisses lassen sich in Form eines Fällungsproduktes durch Herauslösen des CuO -Überschusses mit Salpetersäure ($d = 1,4$) aus dem oben erwähnten Präparat $1\text{CuO} : 1\text{CuCr}_2\text{O}_4$ herstellen. (Analyse durch Wasserstoffreduktion, Kupferlösung mit HNO_3 und Elektrolyse.) Bei 850°C sanken die Drucke an der Stelle des vollen Sauerstoffgehaltes bis zu niedrigen Werten ab.

Der Versuch mit dem Verreibungsprodukt lieferte nach der Temperatursteigerung auf 1000°C Werte der Horizontalenlage bei 146 Torr, während der andere bei 850°C begonnene Versuch mit dem Fällungsprodukt nicht weiter fortgeführt wurde. Ein anderer Versuch

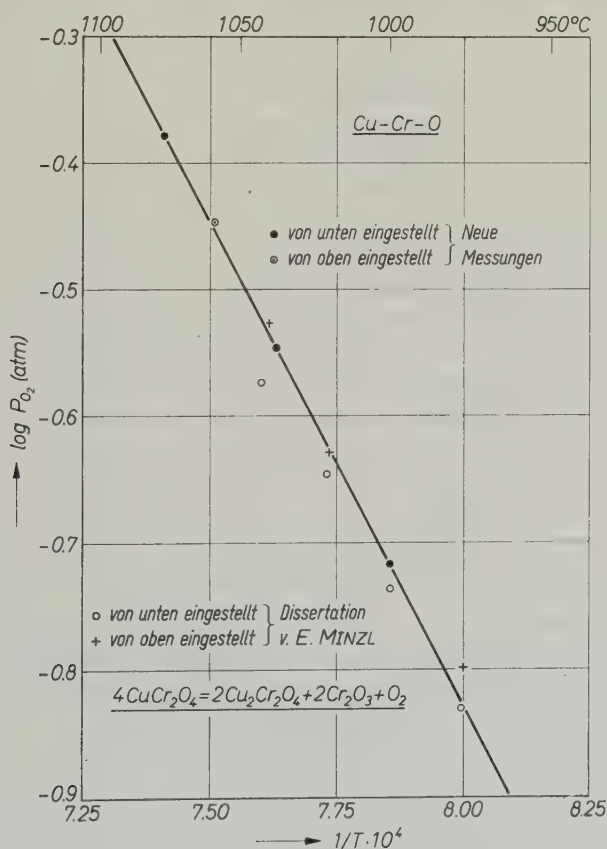
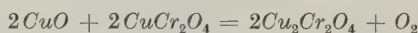


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffdrucke für die Reaktion:
 $4\text{CuCr}_2\text{O}_4 = 2\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ nach Messungen von MINZL⁹ sowie
 neuen Messungen

mit dem Fällungsprodukt $CuCr_2O_4$, der bei $1000^\circ C$ unmittelbar begonnen wurde, begann bei 0,90 Atomen O/Cu , zeigte jedoch trotz fallender Drucke noch eine Tendenz zur Sauerstoffaufnahme sowie eine starke Druckunterschreitung. Anschließend lieferte er ebenfalls Werte der 146 Torr-Horizontale bis zum Abbauende bei $1Cu_2Cr_2O_4 + 1Cr_2O_3$. Nach diesen Versuchen läßt sich das Phasendreieck aufstellen (Abb. 2). Dabei ist Feld II nach den Messungen bei $850^\circ C$ gezeichnet, die Felder I und III nach den Messungen bei $1000^\circ C$. Daß dieses Verfahren zulässig ist, ergibt sich aus den Messungen der Temperaturabhängigkeit für die Felder II (Abb. 3) und für Feld III (Abb. 4). In Abb. 3 sind die gut zu den neuen Messungen passenden Werte von WÖHLER und WÖHLER mit eingetragen. Abb. 4 enthält Werte aus

Tabelle 1. Die Werte Nr. 1 bis 4 nach eigenen Messungen, Nr. 5 bis 11 sind Werte von WÖHLER

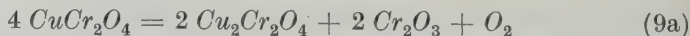


Nr.	$T^\circ C$	$p_{O_2}(\text{mm})$
1	842,5	477,4
2	850	520,0
3	858	596,4
4	866	671,2
5	779	176
6	819	322
7	833	410
8	840	440
9	848	512
10	860	615
11	878	795

verschiedenen Meßreihen, die sowohl von der Seite höherer als auch niedriger Drucke eingestellt sind. Die Temperaturabhängigkeiten werden wiedergegeben in Tab. 1 und 2 sowie in den Gleichungen (8b) und (9b).

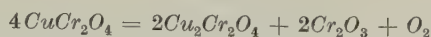


$$\log p_{O_2(\text{Atm})} = -8000/T + 6,964 \quad (8b)$$



$$\log p_{O_2(\text{Atm})} = -7607/T + 5,258. \quad (9b)$$

Tabelle 2



$T^\circ\text{C}$	Neue Werte p_{O_2} (Torr)		$T^\circ\text{C}$	Werte Dissertation MINZL p_{O_2} (Torr)	
	von unten eingestellt	von oben eingestellt		von unten eingestellt	von oben eingestellt
1000°C	146		978	112,4	
1038	217		1000	140	
1076,5	318,4		1021	172,7	
			1043	203,6	
1049		273,1	1040		226
			1020		179,1
			977		120,9

Das Gleichgewicht (9) ist u. W. erstmalig gemessen. Das Grundgleichgewicht (6a) wird gemäß¹ angesetzt mit:

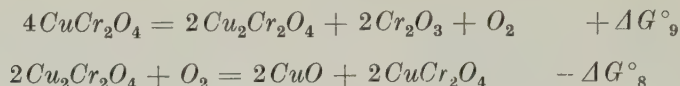
$$\log p_{\text{O}_2(\Delta\text{tm})} = -13158/T + 9,439. \quad (6b)$$

Bezüglich der angegebenen Reaktionen (8a) und (9a) sowie des Phasendreiecks ist noch eine kurze Angabe von KORDES und RÖTTIG²⁷ zu diskutieren, welche die Existenz einer Verbindung $\text{Cu}^{+1}\text{Cr}_5^{+3}\text{O}_8$ annehmen. Verbindungen dieses Types haben nach ihrem Metall/Sauerstoffverhältnis Spinellzusammensetzung und liegen im System $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{O}^7$ innerhalb der Mischkristallreihe $\text{CuFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$. Bei der Ähnlichkeit der Ionenradien Fe^{3+} und Cr^{+3} sollte man die isomorphe Mischbarkeit der von KORDES angegebenen Verbindung CuCr_5O_8 mit CuCr_2O_4 erwarten. Nun zeigen die isothermen Abbauten in Abb. 1 Univarianz und nicht die für die Mischbarkeit zu erwartende Bivarianz (abgesehen davon ist CuCr_2O_4 nach⁴⁴ bei 1000°C kubisch im Gegensatz zu RÖTTIG). Aus dieser Tatsache und dem unzureichenden Versuchsmaterial bei²⁷ wird geschlossen, daß CuCr_5O_8 am stabilen Phasendreieck bei 1000°C nicht beteiligt ist.

Nach der Festlegung der Phasenfelder und nach der Sicherung der — soweit feststellbaren — Univarianz in ihnen, können nach dem HESSschen Satz die thermochemischen Daten der Additionsreaktionen der Kupferoxide mit Chromoxid (1) und (2) festgelegt werden. Dazu braucht man in Erweiterung der Gleichungen (6b), (8b) und (9b) die Beziehung:

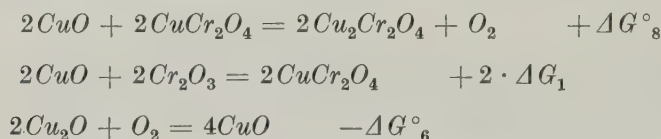
$$\Delta G_T^\circ = R \cdot T \cdot \ln p_{\text{O}_2} = \Delta H_T^\circ - T \cdot \Delta S_T^\circ.$$

Für den gesuchten Vorgang (1) gilt:



$$\begin{aligned} 2\text{CuCr}_2\text{O}_4 &= 2\text{CuO} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 & - 2 \cdot \Delta G_1 \\ \text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 &= \text{CuCr}_2\text{O}_4 : \Delta G_1 = 899 - 3,90 \cdot T & (1a) \\ \Delta G_{1(1000^\circ\text{C})} &= -4066 \text{ cal} \approx -4,1 \text{ kcal} \end{aligned}$$

Die ΔH - und ΔS -Werte für den Vorgang (1) und (2) finden sich in Tab. 5. Für den gesuchten Vorgang (2) gilt entsprechend:

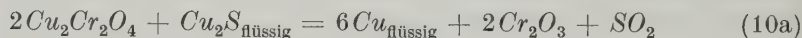


$$\begin{aligned} 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 &= 2\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4 & 2 \cdot \Delta G_2 \\ \text{Cu}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3 &= \text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4 : \Delta G_2 = -10900 + 1,76 \cdot T & (2a) \\ \Delta G_{2(1000^\circ\text{C})} &= -8660 \text{ cal} \approx -8,7 \text{ kcal} \end{aligned}$$

Zum Vorgang der $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ -Addition (Gleichung 2) gibt es noch einen anderen Zugang. Von SCHENCK und KEUTH²⁸ ist im Temperaturbereich von 1077 bis 1155 °C folgendes Gleichgewicht gemessen worden: Tabelle SCHENCK und KEUTH²⁸ (soweit festgestellt univariant):

Tabelle 3. Nach SCHENCK und KEUTH

$T^\circ\text{C}$	1077°C	1116°C	1142°C	1155°C
$p_{\text{SO}_2(\text{Torr})}$	23	37	64	84



$$\log p_{\text{SO}_2(\text{Atm})} = -18149/T + 11,754 \quad (10b)$$

Aus dem gemessenen Temperaturbereich ergibt sich, daß das Kupfer ($\text{Smp} = 1083^\circ\text{C}$) bei allen Temperaturen geschmolzen ist, weil die geringfügige Löslichkeit von Cu_2S und Cu_2O zweifellos 6°C Temperaturabsenkung bewirkt. Aber auch Cu_2S ist außer bei 1077°C als geschmolzen anzusehen, da nach HANSEN-ANDERKO³¹ der Bereich

der zwei Schmelzen $Cu-Cu_2S$ bei $1105^\circ C$ beginnt. In Übereinstimmung hiermit lassen sich die 3 Meßpunkte für 1116, 1142 und $1155^\circ C$ gut geradlinig in $\log p = f(1/T)$ darstellen (Gleichung 10b). Durch Benutzung der Schmelzdaten von Kupfer und $Cu-(I)$ -Sulfid läßt sich der gemessene Vorgang auf die Beteiligung von Cu_{fest} und Cu_2S_{fest} umrechnen gemäß:



$$\Delta G^\circ_{11} = 66971 - 41,88 \cdot T.$$

Hierbei wurden folgende Daten verwendet:

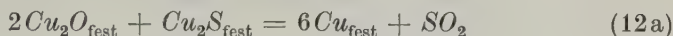
Schmelzwärme des Kupfers: 3110 cal bei $1083^\circ C$

somit $\Delta S_{Schmelz} = 2,29 \text{ Cl}^{32}$, sowie

Schmelzwärme des $Cu_2S = 2600 \text{ cal}$ bei $1130^\circ C$

somit $\Delta S_{Schmelz} = 1,853 \text{ Cl}^{33}$

Zusammen mit dem Grundgleichgewicht:



$$\log p_{SO_2(Atm)} = -5185/T + 5,075, \quad (12b)$$

dessen Temperaturabhängigkeit nach ²⁸ berechnet und als (12b) wiedergegeben ist, wird durch Subtraktion der Gleichungen (11a) und (12a) Vorgang (2) auf einem neuen Wege zugänglich.

Man erhält:



$$\Delta G_2 = -21625 + 9,33 \cdot T \quad (2b)$$

$$\Delta G_{2(1000^\circ C)} \text{ nach (2b)} = -9748 \text{ cal} \approx -9,7 \text{ kcal.}$$

Man sieht, daß $\Delta G_{(1000^\circ C)}$ in einem Falle mit $-9,7 \text{ kcal}$, im anderen Falle mit $-8,7 \text{ kcal}$ sich ergibt, also eine tragbare Übereinstimmung liefert. Demgegenüber sind die Unterschiede im ΔH und ΔS unerwartet groß. Ob dies in den Messungen begründet liegt, an welchen die Schmelzen beteiligt sind, und an der Löslichkeit von Cu_2O bzw. Cu_2S in ihnen oder an der Extrapolation des Grundgleichgewichtes, kann nicht gesagt werden (vgl. hierzu auch die Zusammenstellung in Tab. 5).

Die Schwierigkeiten, welche bei der Messung der Gleichgewichte (8) und (9) aufgetreten sind, sollten ihre Deutung in den geringen Triebkräften der Reaktion (1) finden, wie sie in Gleichung (1a) sich widerspiegeln.

Das System $\text{Cu}-\text{Rh}-\text{O}$

Ein weiteres System, welches die Möglichkeit bietet, thermochemische Daten bei Oxidadditionen zu berechnen, liegt vor bei $\text{Cu}-\text{Rh}-\text{O}$. Diese Möglichkeit wird einerseits gegeben durch Meßwerte

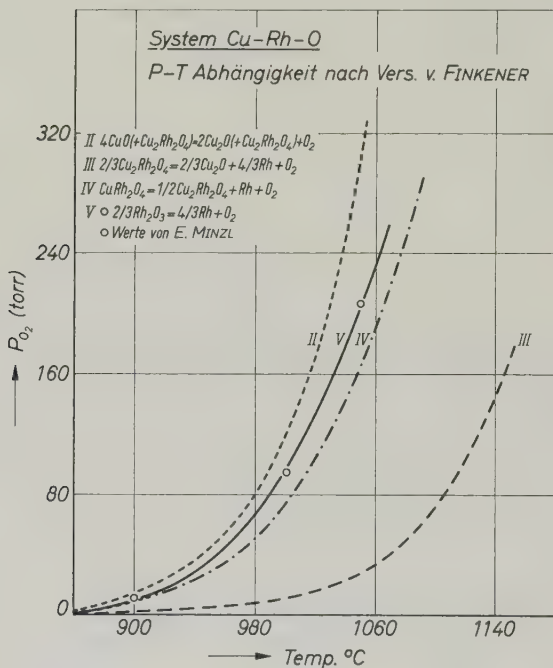


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der univarianten Drucklagen im System $\text{Cu}-\text{Rh}-\text{O}$. Kurven II, III und IV nach SCHENCK und FINKENER^{34a, 34b}, Kurve V nach³⁵

von SCHENCK und FINKENER^{34a, 34b}, andererseits durch die Kenntnis des zusatzfreien Systems $\text{Rh}-\text{O}$ ³⁵. Erst, nachdem festgestellt werden konnte, daß Rh_2O_3 in Form eines praktisch ideal univarianten Systems zu Rhodiummetall und Sauerstoff ohne Zwischenstufen anderer Rhodiumoxide abgebaut wird, kann Gleichung (7a) als eines der wichtigsten Grundsysteme für die rechnerische Auswertung benutzt

werden. Die Temperaturfunktion nach³⁵ ist als Gleichung (7b) angegeben:

$$\log p_{O_2(\text{Atm})} = -11608/T + 8,214. \quad (7b)$$

Für die Auswertung der Messungen von FINKENER^{34a,34b} stand eine Originalzeichnung der Dissertation (Fig. 30 bei 34b) zur Verfügung (siehe Abb. 5), in welche die neuen Meßergebnisse³⁵ für das zusatzfreie Grundsystem miteingetragen sind. Daraus ergeben sich für das Phasendreieck bei 1050°C von SCHENCK folgende Konsequenzen: Es entfällt das schraffierte Feld, welches durch die Annahme verschiedener Rhodiumoxide gezeichnet worden war. Außerdem sind die Linien von den Phasen Cu_2O , $Cu_2Rh_2O_4$ und $CuRh_2O_4$ zum Rhodiummetall hin zu ziehen, da die vermeintliche Sauerstofflöslichkeit im Rhodiummetall ihre Ursache in einer Rhodiumoxidverdampfung hat (vgl.³⁵). RAUB und PLATE³⁶ haben gezeigt, daß eine Sauerstofflöslichkeit im Rhodiummetall sehr klein ist und hier vernachlässigt werden kann. Damit entfallen dann auch die anderen beiden gestrichelten schmalen Bivarianzbereiche. Die Phasen $Cu_2Rh_2O_4$ und $CuRh_2O_4$, die nach SCHENCK einen kleinen CuO -Überschuß ausweisen sollen, wurden nach dem vorher gesagten als stöchiometrisch angenommen. Auch bei BERTAUT⁴⁶ und BLASSE⁴⁷, welche die Verbindung $CuRh_2O_4$ eingehend untersucht haben, ist von einer Nichtstöchiometrie keine Rede. Diese Verbindung hat ebenso wie $CuCr_2O_4$ einen Übergangspunkt von tetragonal nach kubisch bei 577°C⁴⁷. Der Univarianzdruck in Feld V muß nach dem neuen Grundgleichgewicht³⁵ 207 Torr betragen. Der Univarianzdruck in Feld IV beträgt 159 und in Feld III 31 Torr. In Feld II sollte der Univarianzdruck des reinen CuO/Cu_2O -Zerfalls herrschen, der bei 1050°C 237 Torr beträgt. SCHENCK erklärt die Erhöhung des Druckes durch eine kleine Löslichkeit der Verbindung $Cu_2Rh_2O_4$ im Cu_2O . Wegen der Ähnlichkeit der Systeme $Cu-Rh-O$ und $Cu-Cr-O$ (siehe vorhergehendes Kapitel) sollte dies nicht wahrscheinlich sein.

Wir rechnen mit der Gleichung für den reinen CuO/Cu_2O -Zerfall nach¹, wobei wir zeigen werden, daß bei der Verwendung der Druckgleichung nach SCHENCK für das Feld II im $\Delta G_{1000^\circ C}$ für die Verbindung $Cu_2Rh_2O_4$ nur ein geringer Unterschied zu erkennen ist. Nach dieser Diskussion der Verhältnisse haben wir das neue Phasendreieck

⁴⁶ F. BERTAUT, F. FORRAT und J. DULAC, C. R. **249** (1959) 726.

⁴⁷ G. BLASSE, Philips Res. Rep. **18** (1963) 383.

für $Cu-Rh-O$ bei $1050^\circ C$ (Abb. 6) konstruiert. Aus Abb. 5 ergeben sich die Gleichungen für die folgenden Reaktionen:



$$\log p_{O_2(\text{Atm})} = -13591/T + 9,858 \text{ nach Werten von FINKENER} \quad (13b)$$

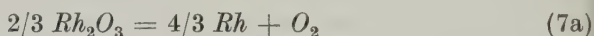
$$\log p_{O_2(\text{Atm})} = -13158/T + 9,439 \text{ nach}^1 \quad (6b)$$



$$\log p_{O_2(\text{Atm})} = -13952/T + 9,158 \quad (14b)$$



$$\log p_{O_2(\text{Atm})} = -12830/T + 9,018 \quad (15b)$$



$$\log p_{O_2(\text{Atm})} = -11608/T + 8,214 \quad (7b)$$

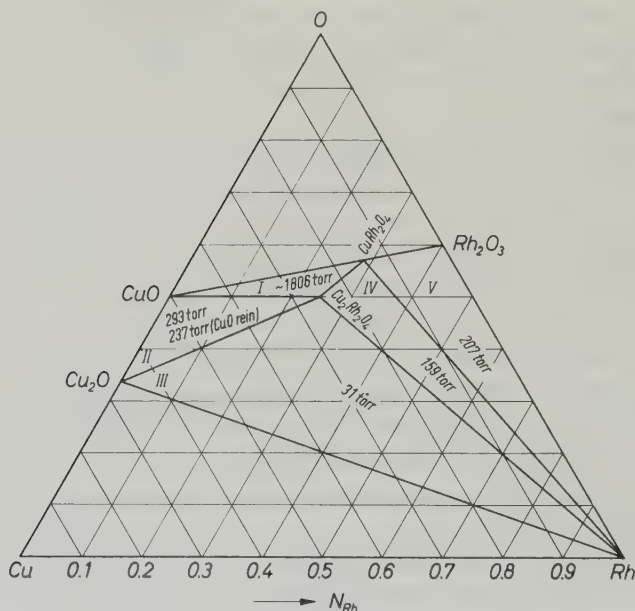
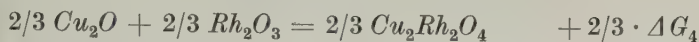
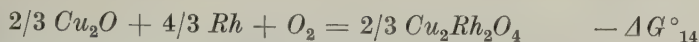
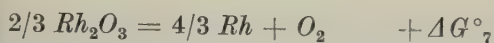


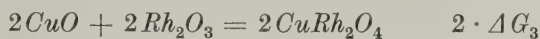
Abb. 6. Neukonstruktion des Phasendreiecks $Cu-Rh-O$ bei $1050^\circ C$ auf Grund des Dreiecks von SCHENCK und FINKENER^{34a, 34b}

Ähnlich wie beim System $Cu-Cr-O$ werden jetzt die Berechnungen für die Oxid-Addition durchgeführt. Für den gesuchten Vorgang (4) gilt:



$$\Delta G_{4(1000^\circ C)} = -7840 \text{ cal} \approx -7,8 \text{ kcal}$$

Für den gesuchten Vorgang (3) gilt entsprechend:



$$\Delta G_{3(1000^\circ C)} = -5086 \text{ cal} \approx -5,1 \text{ kcal}$$

Bei Verwendung der Gleichung (13 b) an Stelle von (6b) erhält man:

$$\Delta G_3 = -11377 + 5,03 T$$

$$\Delta G_{3(1000^\circ C)} = -4975 \text{ cal} \approx -5 \text{ kcal}$$

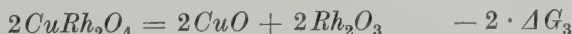
Man sieht, daß sich kaum ein Unterschied im $\Delta G_{1000^\circ C}$ ergibt, wenn man mit der Gleichung (6b) an Stelle von (13b) rechnet.

Mit Hilfe der Vorgänge (3) und (4) kann nunmehr der Sauerstoffdruck in Feld I, der wegen der hohen Drucklage der direkten Messung nicht ohne weiteres zugänglich ist, ermittelt werden.

Für die Reaktion:



gilt folgender Rechnungsweg:



$$\Delta G^\circ_{16} = 49664 - 39,26 \cdot T$$

$$\text{Daraus folgt } \log P_{O_2(\text{Atm})} = -10856/T + 8,581 \quad (16b)$$

Für das Feld I ergibt sich bei 1050°C ein Druck von 1086 Torr. Dies stimmt mit den beiden bei SCHENCK-FINKENER vorhandenen Angaben etwa 2820 und > 600 Torr größenordnungsmäßig gut überein. Wegen der zahlreichen verwendeten Gleichungen darf die Genauigkeit des Wertes jedoch nicht überschätzt werden. Vorgang (3) ist auch noch über einen anderen Rechnungsweg mit der neuen Gleichung (16b) zugänglich. Die Werte stimmen mit denen des beschriebenen Weges überein.

Ein Vergleich der thermodynamischen Werte für die Oxidadditionen im System $\text{Cu}-\text{Rh}-\text{O}$ mit denen im System $\text{Cu}-\text{Cr}-\text{O}$ und Werten bei anderen Systemen von SCHMALZRIED³⁷ zeigt eine Übereinstimmung in der Größenordnung. An Hand der Tab. 5 soll dies gezeigt werden. Damit wird auch wahrscheinlich, daß die von uns vorgenommene Neukonstruktion des isothermen Phasendreiecks $\text{Cu}-\text{Rh}-\text{O}$ nach Messungen von SCHENCK und FINKENER, die Verhältnisse besser wiedergibt als das alte Bild.

System $\text{Ag}-\text{Rh}-\text{O}$

Nachdem es gelungen war, in den Systemen $\text{Cu}-\text{Cr}-\text{O}$ und $\text{Cu}-\text{Rh}-\text{O}$ auf Grund der Messung univarianter Zerfallsgleichgewichte thermodynamische Daten für die Bildung von Doppeloxiden zu berechnen, schien uns auch das System $\text{Ag}-\text{Rh}-\text{O}$ dafür geeignet.

Bereits von SCHENCK u. Mitarb.³⁸ waren Versuche unternommen worden, Silber bei Anwesenheit von Rh_2O_3 zu oxydieren. Die Verbindung $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}_4$ wird vermutet, ihr voller Sauerstoffgehalt jedoch nicht erreicht. Von KORZILLIUS³⁹ war gezeigt worden, daß Silber nur einen sehr geringen Einfluß auf den Rh_2O_3 -Zerfall ausübt. Das läßt auf eine weitgehende Unmischbarkeit der beiden Metalle schließen (vgl.³¹). Da diese Aussagen für die geforderten Berechnungen nicht ausreichten, wurden von uns neue Versuche unternommen. Abb. 7 zeigt die Ergebnisse an den von uns verwendeten und isotherm abgebauten Mischungen. Rh_2O_3 war ein Produkt der Fa. Heraeus. Das Silberpulver wurde durch Reduktion von AgNO_3 in alkalischer Lösung mit Formaldehyd in bekannter Weise gewonnen. Die Versuche (Gemische aus Rh_2O_3 und Ag -Pulver) wurden bei 700°C im Sauerstoff aufgesättigt und anschließend bei 700°C wieder abgebaut. Die gemessene verbrauchte Sauerstoffmenge bei den Versuchen $2,5 \text{ Ag} : 2,5 \text{ Rh}$ und $2 \text{ Ag} : 4 \text{ Rh}$ entsprach der Bildung von gebundenem Ag_2O . Der Steilabfall der Versuche an der Stelle $0,5 \text{ Atome O} / 1 \text{ Atom Ag}$ beweist, daß nur die Oxydationsstufe des Ag_2O und

nicht die des AgO an den Gleichgewichten beteiligt ist. Geringe Ablagen zu höheren Sauerstoffgehalten sind auf geringfügige Meßfehler bei der Sauerstoffvorgabe zurückzuführen. Die Univarianzdrucke bei $700^\circ C$ waren jedoch so gering, daß eine Erhöhung der Versuchstemperatur auf $900^\circ C$ zweckmäßig erschien. Die Erfassung der Versuchspunkte erforderte viel Zeit (bis zu 12 Tagen pro Meßpunkt

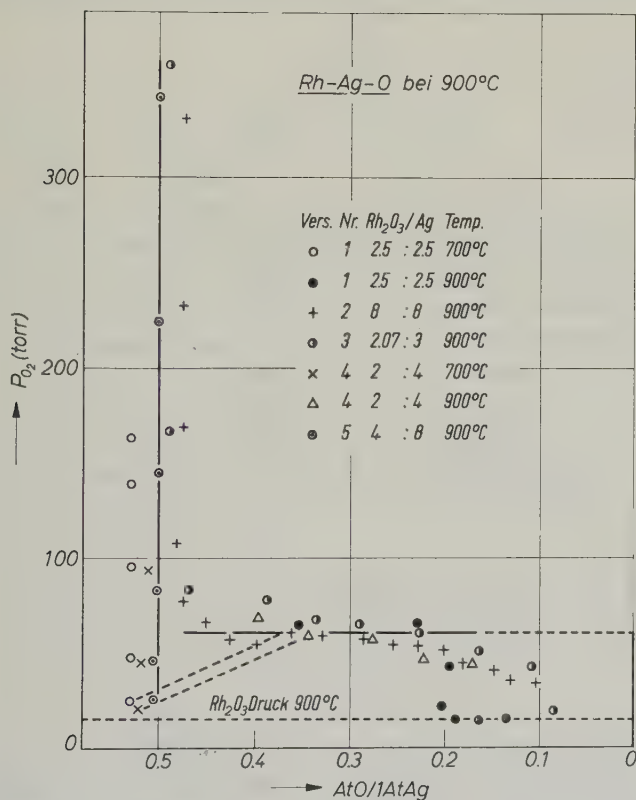


Abb. 7. Abbauiisothermen oxydierter Mischungen aus Rh_2O_3 und Ag bei 900 bzw. $700^\circ C$

auf der Horizontalen). Durch Silber- und Rhodiumoxydverdampfung war eine Festlegung des Horizontalendruckes schwierig. Er ist mit 57 Torr angesetzt worden. Die Versuche sollten auf den Horizontalen-Wert von 16 Torr (Drucklage des Rh_2O_3 -Zerfalles) bei $900^\circ C$ ³⁵ abfallen, wenn aller Ag_2O -Sauerstoff abgegeben ist. Wir sehen jedoch, daß die Horizontale bereits wesentlich früher verlassen wird, was auf die hohen Silber- und Rhodiumoxydverdampfungen zurück-

zuführen ist. Der gemessene Wert von 15,8 Torr für die vorzeitig in Erscheinung tretende Rh_2O_3 -Horizontale stimmt gut mit dem zu fordernden Wert von 16 Torr überein. — Für die Messung der Temperaturabhängigkeit des Univarianzdruckes wurde ein Versuch $8 Rh_2O_3 : 8 Ag$ angesetzt, damit die Verdampfungsverluste im Verhältnis zur Einwaage gering gehalten werden konnten. Die Tab. 4 zeigt die Meßwerte.

Tabelle 4

$T^{\circ}C$	880	900	920
$p_{O_2}(\text{Torr})$	38,8	56,6	80,8

Da die Druckwerte sich sehr langsam einstellen und die Meßwerte auf der $\log p \rightarrow 1/T$ -Geraden gut zusammen passen, wurde auf weitere Meßpunkte verzichtet. Das isotherme Phasendreieck enthält also das hier interessierende Feld: $Ag_2Rh_2O_4 - Rh_2O_3 - Ag$. Da bei allen Versuchen die Verbindung $Ag_2Rh_2O_4$ in ihrer Sättigung erhalten wurde, muß die Horizontale dem Gleichgewicht:



$$\text{mit } \log p_{O_2(\text{Atm})} = -10939/T + 8,196 \quad (17b)$$

entsprechen.

An dieses Univarianzfeld schließt sich der Zerfall von Rh_2O_3 in Gegenwart von metallischem Silber an. Für die Ermittlung von Vorgang (5) ist aber die Kenntnis des Ag_2O -Zerfalles:

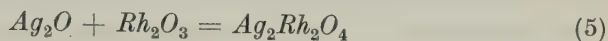


nötig. Dieser ist der Messung bei höheren Temperaturen wegen der hohen Zersetzungsdrucke nicht zugänglich. Dieser Zersetzungsdruck ist bis zu einer Temperatur von $500^{\circ}C$ bekannt. Bereits LE CHATELIER⁴⁰ hat Versuche hierzu unternommen. Brauchbare Werte über dieses Zersetzungsgleichgewicht bis $445^{\circ}C$ wurden bereits von LEWIS⁴¹ erhalten, die mit den Messungen von KEYES und HARA⁴², welche bis zu $500^{\circ}C$ reichen, gut übereinstimmen. KEYES und HARA⁴² erhalten für den Vorgang (18a):

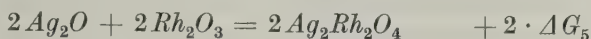
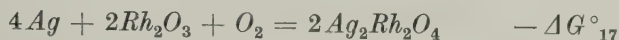
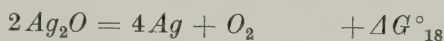
$$\log p_{O_2(\text{Atm})} = -2859/T + 6,2853. \quad (18b)$$

Später haben BENTON und DRAKE⁴³ dieses Gleichgewicht zwischen 173 und $190^{\circ}C$ erneut gemessen.

Es war nun nötig, diese Gleichung zur Ermittlung des Vorganges:



bis zu 1000 °C zu benutzen, obwohl dabei die Temperaturabhängigkeit von ΔH und ΔS nicht in Rechnung gesetzt werden konnte. Es ist deshalb mit einer Unsicherheit in den erhaltenen Werten zu rechnen. Der Rechnungsweg zur Ermittlung des Vorganges (5) ist folgender:



$$\Delta G_5 (1000^\circ C) = -12920 \text{ cal} \approx -12,9 \text{ kcal.}$$

Obwohl dieser Wert wegen der Extrapolation von Gl. (17b) bis zu hohen Temperaturen mit größerer Unsicherheit behaftet ist als die thermodynamischen Werte in den vorhergehenden Kapiteln, ist es um so erstaunlicher, wie sie sich in den Rahmen aller in Tab. 5 enthaltenen Größen einfügen.

Tabelle 5

Reaktion	ΔH_T kcal	ΔS_T Gl	$\Delta G_{1000^\circ C}$ kcal
$CuO + Cr_2O_3 = CuCr_2O_4$	+ 0,9	+3,9	- 4,5
$Cu_2O + Cr_2O_3 = Cu_2Cr_2O_4$	-10,9	-1,8	- 8,7 O_2 -Drucke
$[Cu_2O + Cr_2O_3 = Cu_2Cr_2O_4]$	-21,6	- 9,3	- 9,7 SO_2 -Drucke]
$CuO + Rh_2O_3 = CuRh_2O_4$	-10,8	-4,5	- 5,1
$Cu_2O + Rh_2O_3 = Cu_2Rh_2O_4$	-16,1	-6,5	- 7,8
$Ag_2O + Rh_2O_3 = Ag_2Rh_2O_4$	-18,5	-4,4	-12,9
$MgO + Fe_2O_3 = MgFe_2O_4$	- 2,7	+2,2	- 5,4*

* Nicht wie bei SCHMALZRIED³⁷ - 4,5 kcal.

In Tab. 5 sind Werte für $\Delta G_{1000^\circ C}$ für die ausgeführten Oxidadditionen eingetragen. SCHMALZRIED³⁷ hatte an anderen Systemen ähnliche Werte gefunden, die Aufteilung der $\Delta G_{1000^\circ C}$ -Werte in ΔH - und

ΔS -Werte war dort jedoch nicht vorgenommen worden. Die Entropieänderungen liegen bei etwa $+4$ bis -6 *Cl*, wenn man von dem unsicheren Wert $-9,3$ (SO_2 -Drucke) absieht. Bemerkenswert ist, daß die $CuCr_2O_4$ -Bildung sowohl eine Entropiezunahme als auch eine kleine Enthalpiezunahme aufweist. Die Bildungsenthalpien liegen in der Größenordnung von $+0,9$ bis -18 Kcal. Auch für die Bildung von $MgFe_2O_4$ sind ΔH - und ΔS -Werte bekannt⁵² und in die Tab. 5 aufgenommen worden.

Das System $Cu-CaO-O$

$Cu-CaO-O$ gehört zu den Systemen, bei denen eine geringfügige CuO -Löslichkeit im CaO und eine Verbindungsbildung zwischen CuO und CaO beobachtet wird. Dadurch hat es eine gewisse Ähnlichkeit mit $Cu-MgO-O$ ^{2,3} sowie $Cu-Co-O$ ⁴. Die Untersuchung dieses Systems bereitet dadurch eine Schwierigkeit, daß beim isothermen Abbau von CuO -reichen Mischungen bis zum Mischungsverhältnis 1 CuO : 1 CaO beim Abbaubeginn Störungen durch metastabile Gleichgewichtslagen auftreten, die mit der Entstehung von Schmelzen verbunden sind. Die isothermen Abbauten der kupferreichen Mischungen sind in Abb. 8, die der kupferarmen Mischungen in Abb. 9 wiedergegeben. Versuch Nr. 9 in Abb. 9 zeigt, daß beim Mischungsverhältnis 1 CuO : 2 CaO zum erstenmal vom Abbauanfang bis zum Abbauende eine durchlaufende Horizontale bei 56 Torr und $1000^\circ C$ auftritt. Die Bestätigung für das Auftreten einer Verbindung Ca_2CuO_3 liefert Versuch Nr. 5 in Abb. 8. Hier, beim Einsatzverhältnis 1 CuO : 1 CaO findet die Hälfte des CuO -Abbaues genau bei der Gleichgewichtslage des unbeeinflussten CuO/Cu_2O -Zerfalles bei 96 Torr statt, die andere Hälfte dagegen wird bei einem Univarianzdruck von 56 Torr abgebaut. Dazwischen liegt ein bivariantes Übergangsgebiet, welches aus Versuch Nr. 6 in Abb. 9 noch deutlicher belegt wird. Bei den Auftragungen in Abb. 8 und 9 bleibt der Sauerstoffgehalt des CaO unberücksichtigt, so daß nur der CuO -Sauerstoff in die Rechnung

⁴⁸ K. D. KUHN, Dissertation K. D. KUHN, Karlsruhe 1956.

⁴⁹ H. v. WARTENBERG, H. J. REUSCH und E. SARAN, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937) 257.

⁵⁰ K. STARKE, Z. physik. Chem., Abt. B **37** (1937) 81.

⁵¹ A. I. ANDRIEWSKY, I. D. TRETYAK und G. F. MOCHARNYK, Nauch. Zapiski L'vov. Politekh. Inst. **57** (1958) 38 (nach C.A. **55** 15030 b).

⁵² O. WERBER, Dissertation O. WERBER, Aachen 1955.

einbezogen wird. Damit müßte für CuO der Beginn der Abbauten bei 1,0 Atomen Sauerstoff/1 Atom Kupfer (n_0/n_{Cu}) beginnen und bei Cu_2O mit 0,5 Atomen O/1 Atom Cu enden. In Wirklichkeit sieht man, besonders in Abb. 9, eine bei Versuch Nr. 9 bis 1,08 reichende Überschreitung des Wertes 1,0. Die Ursache davon ist durch die Arbeitsweise bei der Mehrzahl dieser Versuche gegeben. In die Gleichgewichtsapparatur wurden Gemische aus CuO und CaCO_3 eingesetzt und auf 700 bis 800 °C erhitzt. In diesem Temperaturbereich liefert der reine CaCO_3 -Zerfall Univarianzdrucke zwischen 30 und 200 Torr, während der $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Zerfall bei 700 °C Drucke von 0,06 und bei 800 °C von 1,15 Torr p_{O_2} besitzt. Es sollte also möglich sein, durch kurzzeitiges Evakuieren des Reaktionsrohres alles anwesende CO_2 zu entfernen, ohne eine CuO -Zersetzung herbeizuführen. Bei dieser Arbeitsweise bleiben kleine CO_2 -Mengen zurück, die bei dem angewendeten Rechenverfahren (n_0/n_{Cu}) um so stärker in die Erscheinung treten müssen, je höher das Kalk/Kupfer-Verhältnis gewählt wird. Deshalb sind nachträglich in gesonderten Versuchen Präparate aus CaCO_3 und CuO im

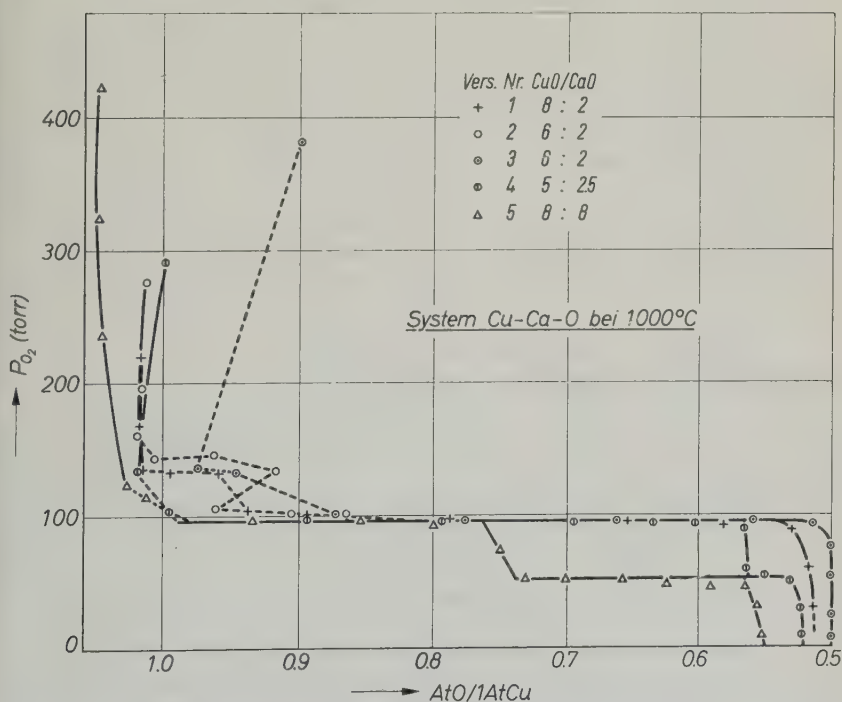


Abb. 8. Abbauisothermen von CuO -reichen CuO - CaO -Mischungen bei 1000°C

strömenden Sauerstoff vom CO_2 befreit worden und die dann in die Gleichgewichtsapparatur eingesetzten Präparate zeigten, wie zu erwarten, den Versuchbeginn an der Stelle 1,0. Weil bei 1000°C anzusetzen ist, daß vom Bodenkörper keine nennenswerten CO_2 -Mengen festgehalten werden, wirkt sich ein solcher CO_2 -Fehler bei Versuchsbeginn und wenig danach aus, später aber nicht mehr. Deshalb sind die in der Nachbarschaft von 0,5 O/1 Cu erhaltenen Meßwerte für eine angenäherte Bestimmung der CuO -Löslichkeit in CaO verwendbar. Eine grobe Auswertung liefert einen Wert von 3,5 Mol $\%$ CuO in CaO .

Das erwähnte Auftreten von Schmelzen war am stärksten bei kupferoxidreichen Mischungen*. Bei einem Abbauersuch 2 CuO : 1 CaO war die aufgetretene Schmelze über den Rand des Al_2O_3 -Schiffchens hinaus gekrochen und hatte das Schiffchen mit dem Reak-

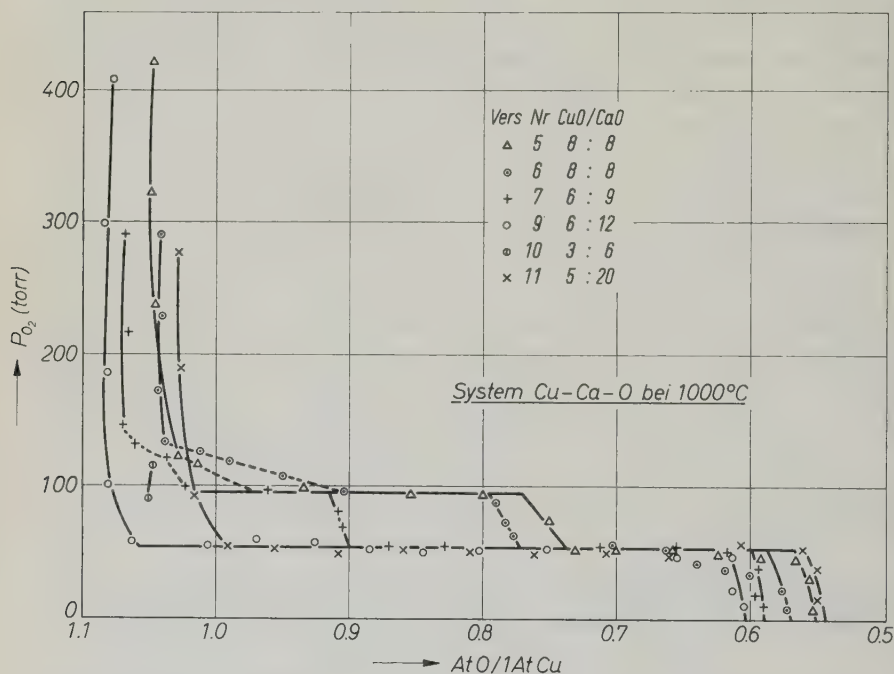


Abb. 9. Abbauisothermen von CuO -armen CuO - CaO -Mischungen bei 1000°C

* Zusatz bei der Korrektur: Im Rahmen der laufenden Dissertation G. EIKERLING wird an unzersetzten CuO - CaO -Mischungen gefunden, daß eine Mischung von 1:1 bei 1000°C in Luft (1 atm) schmilzt, jedoch eine Mischung 1 CuO : 2 CaO unter diesen Bedingungen keine Schmelzerscheinungen zeigt.

tionsrohr verbacken. Die Zusammensetzung der Schmelze, welche sich mit dem an CuO gesättigten CaO und Ca_2CuO_3 im Gleichgewicht befand, ist mit etwa 1,5 Cu_2O : 1 CaO anzusetzen.

Da bei der Sauerstoffabgabe von CuO das entstehende Cu_2O einem Überschuß an CaO benachbart ist, ist es nicht unwahrscheinlich, daß (vgl. die Versuche 1, 2, 3 sowie auch 5 und 6) mit beginnender Kupferoxydzersetzung zunächst eine Schmelzenbildung eintritt, welche erst allmählich die zu hohen Druckwerte ($a_{\text{Cu}_2\text{O}} < 1$) in die stabilen Druckwerte von 96 Torr des Phasenfeldes CuO — Cu_2O — Ca_2CuO_3 übergehen läßt.

Der Schmelzpunkt des reinen Cu_2O wird mit 1230°C angegeben, und nach v. WARTENBERG⁴⁹ durch Auflösen von 47 bis 48 Mol-% CaO auf 1148°C abgesenkt. Warum im vorliegenden Falle bei 1000°C bereits Schmelze auftritt, kann nicht gesagt werden. Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß der Cu_2O -Schmelzpunkt nicht nur durch CaO , sondern auch durch CuO von 1230 auf 1075°C erniedrigt wird³¹. Zum Auftreten der Verbindung Ca_2CuO_3 ist noch auf die Dissertation von KUHN⁴⁸ hinzuweisen, die auf Veranlassung von SCHOLDER ausgeführt wurde. Die Untersuchung der Reaktionsprodukte zwischen CaCO_3 und CuO erfolgte röntgenographisch und durch Extraktion von freiem CaO -Überschuß mit einem Glykol-Methanol-Gemisch. Es ergeben sich Andeutungen für eine Verbindungsbildung 1 CuO : 1 CaO sowie in gewissem Maße auch für 1 CuO : 2 CaO . Eine Klärung der Verhältnisse konnte nicht erzielt werden*. — Die Zahlenwerte zu den CaO — CuO -Versuchen, zu den Silber-Rhodium-Sauerstoff- und den Cu — Zn — O -Versuchen sowie teilweise zu den Cu — Cr — O -Versuchen finden sich bei E. MINZL⁹.

Das System Cu — ZnO — O

Obschon ZnO mit seinem hexagonalen Wurtzitgitter für die Auflösung des monoklinen CuO wenig geeignet erschien und über eine Doppeloxydverbindung bisher nichts bekannt ist, sind auch hier einige Abbauprobe bei 1000°C ausgeführt worden. Die $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Horizontale ist von 96 auf 90 Torr erniedrigt. Für den Fall, daß Cu_2O mit der Aktivität 1 an diesem Gleichgewicht beteiligt ist, errechnet sich mit Hilfe des üblichen Verschiebungsansatzes eine Löslichkeit von ZnO im CuO von 1,6 Mol-% ZnO .

* Zusatz bei der Korrektur: Neuere röntgenographische Untersuchungen, die im hiesigen Institut von G. EIKERLING ausgeführt wurden, zeigen bei 1000°C das Auftreten der Verbindung Ca_2CuO_3 .

Die Löslichkeit auf der ZnO -Seite, welche aus den Endabfällen der isothermen Abbauprobungen sich ergibt, wird mit etwa 5 bis 6 Mol-% CuO im ZnO angenommen. (Abb. und Tab. bei ⁹.)

Dieses Ergebnis befindet sich in Übereinstimmung mit G. WAGNER, G. M. SCHWAB und R. STAEGE¹⁷ sowie mit STARKE⁵⁰, welche zeigten, daß keine wesentlichen Löslichkeiten von CuO im ZnO vorliegen (vgl. auch ANDRIEWSKY u. Mitarb.⁵¹).

Diese Arbeit wurde mit Mitteln aus dem Forschungsfonds des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute gefördert, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

Kurze Mitteilung

Homogener thermischer Zerfall von Wasserdampf

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 5. August 1965)

Versuche zur Bestimmung der Geschwindigkeit der thermischen Dissoziation von Wasser, die mit dem Ziel ausgeführt wurden, die Reaktionsgeschwindigkeit des Schrittes



zu ermitteln, haben bisher nicht zu dem gewünschten Erfolg geführt.

Bei Untersuchungen mit Methoden der klassischen Reaktionskinetik gelang es nicht, den Einfluß der Gefäßwand zu eliminieren. Neuere Experimente, bei denen der Zerfall von Wasserdampf in Stoßwellen gemessen wurde¹, ergaben zwar Werte für die Geschwindigkeit der homogenen Reaktion, die Geschwindigkeitskonstante von Reaktion (I) konnte jedoch nicht angegeben werden. Bei diesen Messungen wurde die OH -Konzentration in Absorption gemessen und als Maß für den Zerfall des Wassers verwendet. Es ergab sich für $(1/[H_2O]) \frac{d[OH]}{dt}$ eine scheinbare Aktivierungsenergie in der Größenordnung von $50 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$, ein Wert, der auf die Mitwirkung von H_2O_2 oder HO_2 an der Reaktion hindeutet. Offensichtlich wurde bei diesen Versuchen der Ablauf einer recht kompliziert zusammengesetzten Reaktion gemessen. Die Streuung der Meßpunkte, das haben auch eigene Untersuchungen gezeigt, ist verhältnismäßig groß. Hinzu kommt, daß die Emission von OH nicht nur thermischen Ursprungs zu sein scheint.

Die aus Messungen der Absorption von OH erhaltenen Ergebnisse legten die Annahme nahe, daß entweder der Verlauf der OH -Konzentration kein Maß für den Zerfall von Wasser ist oder aber, daß eine

¹ S. H. BAUER, G. L. SCHOTT und R. E. DUFF, J. chem. Physics **28** (1958) 1089.

Situation ähnlich wie beim Zerfall von SO_2 vorliegt, wenn die Konzentration von SO_2 höher als 0,5% in Argon ist².

Wir haben versucht, den Zerfall von Wasser aus Messungen des Konzentrationsprofils von Wasser selbst abzuleiten. Eine Möglichkeit dazu bot die Verwendung eines mit flüssigem Stickstoff gekühlten Indium-Antimonid-Photowiderstandes, dessen außerordentliche Empfindlichkeit und geringe Ansprechzeit es gestattet, die Emission von Wasser im Infraroten (bei $2,7 \mu$) auch bei kleinen Wasserkonzentrationen messend zu verfolgen.

Der Zerfall von Wasser wurde in einem Stoßwellenrohr von 8 cm Durchmesser in einfallenden und reflektierten Wellen gemessen (Einzelheiten der Apparatur in ²). Das vom Wasser in der Stoßwelle emittierte Licht wurde mit einem Infrarot-Monochromator zerlegt und das Signal des Empfängers mit einem Oszillographen registriert. Die Konzentration des Wassers im Trägergas Argon wurde zwischen 0,05 und 2% variiert. Da die Infrarot-Emission des Wassers der Wasserkonzentration gut proportional ist, konnte der Logarithmus der Intensität direkt gegen die Zeit aufgetragen werden zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten. Es ergab sich, daß die Konzentration des Wassers zu Anfang nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung abnahm. Besonders bei tiefen Temperaturen gingen die Signale nicht ganz bis auf die Nulllinie zurück. Dies ist auf die Emission von im thermodynamischen Gleichgewicht noch vorliegendem H_2O sowie eventuell von OH zurückzuführen. In diesen Experimenten wurde die Anfangsphase des Zerfalls zur Bestimmung der Zerfallskonstanten herangezogen.

Der Zerfall des Wassers läßt sich beschreiben durch

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k [Ar] [H_2O],$$

wobei $[Ar]$ der Argonkonzentration entspricht, die praktisch gleich der Gesamtkonzentration ist. Die erhaltenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten k sind in Abb. 1 als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen. Obwohl die Werte verglichen mit unseren anderen Messungen relativ stark streuen, kann man doch erkennen, daß bei niedrigen Temperaturen die Geschwindigkeitskonstanten für höhere Wasserkonzentrationen von denen bei niedrigen Konzentrationen systematisch nach oben abweichen. Ein Vergleich mit den aus OH -

² H. A. OLSCHESKI, J. TROE und H. Gg. WAGNER, Z. physik. Chem. Neue Folge 44 (1965) 173.

Absorptionsmessungen erhaltenen Zerfallsgeschwindigkeiten legt die Vermutung nahe, daß wie beim SO_2 , ein anderer Reaktionsmechanismus wirksam wird, wenn man zu niedrigen Temperaturen und höheren

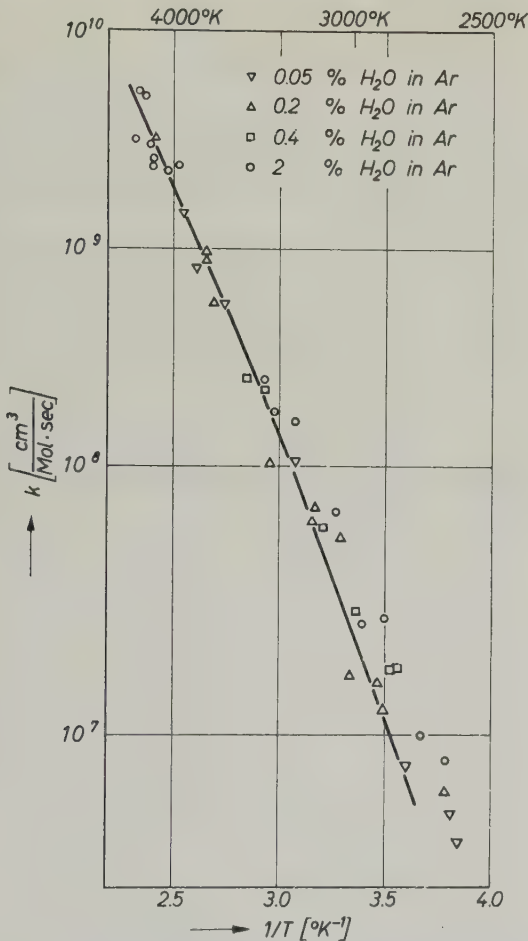


Abb. 1. Geschwindigkeitskonstante k des Wasser-Zerfalls
($1/T$ in Einheiten von 10^{-4})

Konzentrationen des zerfallenden Moleküls übergeht. Die aus OH -Absorptionsmessungen erhaltenen Zerfallsgeschwindigkeiten für Wasser scheinen sich erst bei höheren Temperaturen an die in Abb. 1 aufgetragenen Werte anzuschließen, während sie bei niedrigen Temperaturen höher liegen. Damit wird offensichtlich, daß die OH -Konzentration nicht durch die Wasserkonzentration allein bestimmt wird.

Der aus Abb. 1 bestimmte Wert für die Geschwindigkeitskonstante von Reaktion (I), von dem man noch nicht angeben kann, ob er wirklich k_I oder ein mehrfaches davon ist, liegt mit k zwischen

$$10^{15,0} \exp \left(- \frac{105 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}}{RT} \right) \text{ und } 10^{15,3} \exp \left(- \frac{109 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}}{RT} \right) \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol sec}} \right]$$

vernünftig als Geschwindigkeitskonstante des unimolekularen Zerfalls von Wasser im Niederdruckbereich. Es ist dabei zu bedenken, daß die charakteristischen Temperaturen von zwei Schwingungsfreiheitsgraden des Wassers über 5000°K liegen.

Weitere Versuche zur genauen Bestimmung von k_I sind im Gange.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung und Herrn Prof. Dr. W. JOST für sein Interesse an dieser Arbeit.

H. A. OLSCHESKI, J. TROE und H. GG. WAGNER

Institut für Physikalische Chemie der Universitäten Göttingen und Bochum

Buchbesprechungen

Grundlagen der Physikalischen Chemie. Von R. BRDIČKA: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963. 934 Seiten. DM 44,40.

Das Lehrbuch der Physikalischen Chemie von R. BRDIČKA ist bereits 1952 in tschechischer Sprache erschienen. Wesentliche Änderungen oder Ergänzungen gegenüber der tschechischen Ausgabe sind in der 1960 abgeschlossenen deutschen Version nicht vorgenommen worden, was der Autor in seinem Vorwort selbst bedauert. Dementsprechend wird die Physikalische Chemie vorwiegend in ihrer klassischen, wohlbewährten Form dargestellt und die zitierte Literatur berücksichtigt keine neueren Werke. Das hat zur Folge, daß z.B. die Theorie der chemischen Bindung oder der Festkörper nur in ihren Grundzügen aufgezeigt wird, ohne von den heute so wichtigen, der Quantenmechanik entstammenden, detaillierteren Vorstellungen Gebrauch zu machen. Ebenfalls sehr knapp behandelt werden manche moderne physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden und die gesamte Spektroskopie. Die paramagnetische Elektronen- oder Kernresonanz wird z.B. überhaupt nicht erwähnt.

Der Schwerpunkt der Darstellung liegt demgemäß auf den klassischen Gebieten der physikalischen Chemie, soweit sie sich ohne größere mathematische Hilfsmittel behandeln lassen. Diese Teile werden sehr ausführlich und anschaulich entwickelt. Das gilt zunächst für die Thermodynamik, in der allerdings auf die statistische Begründung, bis auf die Erwähnung der BOLTZMANNschen Entropie-Beziehung, verzichtet wird. Ein sehr wesentlicher Teil ist der Elektrochemie einschließlich Kolloidchemie vorbehalten, dem Gebiet, dem der Autor aufgrund seiner wohlbekannten wissenschaftlichen Forschungsarbeiten besonders nahesteht.

Während das Buch in den allgemeinen Kapiteln über Atombau, Reaktionskinetik und Wechselwirkung der Materie mit elektromagnetischer Strahlung auch in seinem Umfang das Maß einer Einführung nicht überschreitet, wird in den beiden eben genannten Gebieten ein wesentlich größeres Maß an Information über die Phänomene und ihre Deutung geboten, so daß der Leser dieses Buches über diese Teilgebiete einen sehr guten Überblick bekommt.

Die Art der Darstellung hält sich in dem Rahmen, der durch die klassischen Lehrbücher der physikalischen Chemie in deutscher Sprache abgesteckt worden ist. Es ist zweifellos ein großes Verdienst an sich, daß ein solches Buch zu erschwinglichem Preis auf den Markt gebracht werden konnte. Wie groß der Bedarf für ein preiswertes, ausführliches Lehrbuch der physikalischen Chemie ist, zeigt allein die Tatsache, daß seit 1961 schon 4 Auflagen gedruckt werden konnten. Einem Käufer, der sich darüber im klaren ist, daß er zum tieferen Verständnis der physikalischen Chemie wesentlicher, ergänzender Lektüre auf vielen Gebieten, insbesondere über den Aufbau der Materie, bedarf, kann man dieses Buch als leicht lesbare Einführung und Informationsquelle durchaus empfehlen.

H. Gerischer, München

Spectrum of thorium from 9400 to 2000 Å. By J. JUNKES and E.W. SALPETER.
 Specola Vaticana, Città del Vaticano 1964, 8 pp and 16 photographic charts,
 24 × 30 cm, U.S. \$ 10.

The spectral atlases produced by the Astrophysical Laboratory of the Vatican's Astronomical Observatory are today so world famous that no special general comment is necessary to present this new atlas on the spectrum of Thorium from 9400 to 2000 Å. Few words may be perhaps spent on its usefulness. As the authors state the *Th* spectrum shows a well marked superiority on the currently adopted *Fe* spectrum as reference spectrum for wavelength measurements because the *Th* lines, especially when excited at low pressure and low temperature by high frequency in a *Th*-halide lamp or in a hollow cathode suffer a practically negligible Doppler broadening, have no isotope effect and are well spaced. As consequence of the characteristics the lines appear on the spectrum very fine. This circumstance together with the very precise measurements carried at the U.S. National Bureau of Standards (and published in form of numerical Tables) makes this spectrum of invaluable help for precise wavelength measurements.

This atlas is presented in charts having the handy dimension 24 × 30 cm. The final dispersion on the charts is 0.8 Å/mm from 9400 to 4000 Å and from 2400 to 2000 Å, but 0.4 Å/mm from 4000 to 2400 Å. For better orientation and identification two spectra of two different exposure times are reproduced on each strip with the *Fe* spectrum in between. This arrangement very greatly facilitates the practical use of this atlas both because the *Fe* spectrum is very familiar to any spectroscopist and on the other hand because the *Th* spectrum is rather lacking on characteristic and easily identifiable lines or line groups.

No doubt that this new atlas will find the same favourable acceptance in spectroscopist's world as the preceding ones. *Giulio Milazzo, Roma*

Molecular Orbitals in Chemistry Physics and Biology. A tribute to R.S. MULLIKEN. Herausgegeben von P. O. LÖWDIN und B. PULLMAN. Academic Press, New York und London 1964. VIII + 578 Seiten. \$ 22.00.

Widmungshefte oder -bände, die einem Geburtstag oder einem sonstigen Anlaß ihr Entstehen verdanken, enthalten meistens Beiträge aus verschiedenen Gebieten, die in ihrer Zusammenstellung höchstens für den Betroffenen interessant und erfreulich sind. Im vorliegenden Falle haben es die Herausgeber verstanden, aus Anlaß des „retirements“ von R. S. MULLIKEN von insgesamt 46 Autoren 33 Beiträge zu erhalten, die alle die Molekülorbitale zum Gegenstand haben. Zweifellos geht die Einführung der MO's in die Theorie der Spektren und der chemischen Bindung nicht ausschließlich auf MULLIKEN zurück. Es ist doch aber vor allem seinem Wirken zu verdanken, daß heute fast alle brauchbaren valenztheoretischen Näherungsmethoden auf der Verwendung dieser MO's basieren.

Der Rezensent hofft auf Verständnis dafür, daß er darauf verzichten muß, die Titel der Beiträge und die Namen der Autoren einzeln aufzuführen. Es mag die Feststellung genügen, daß hier die Namen von nahezu allen zu finden sind, die noch heute auf dem Gebiet der quantenmechanischen Valenztheorie selbst tätig sind. Es ist daher selbstverständlich, daß dieses Buch trotz der Hetero-

genität der einzelnen Beiträge einen zuverlässigen und vollständigen Überblick über den gegenwärtigen Stand der quantenmechanischen Valenztheorie gibt, und gerade die aktuellen Probleme der rationellen Gewinnung selbstkonsistenter MO's und der Einbeziehung der Elektronenkorrelation darin besondere Berücksichtigung finden. Auch die wichtigsten Anwendungen der Theorie auf spektroskopische Probleme sowie auf solche der Molekülgeometrie, der chemischen Reaktivität und schließlich auch der Molekularbiologie finden in einzelnen Beiträgen ihre Berücksichtigung.

Das Buch kann jedem empfohlen werden, der sich von berufener Seite über den heutigen Stand der quantenmechanischen Valenztheorie und ihrer Anwendungsmöglichkeiten orientieren will.

Förster, Stuttgart

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, herausgegeben vom Gmelin-Institut in der Max-Planck-Gesellschaft, Hauptredakteur E. PIETSCH. System Nr. 16: Phosphor, Teil A, Das Element: Geschichtliches, Vorkommen. XVI und 510 Seiten mit 6 Abbildungen. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1964. Gebunden DM 464,—.

Diese erste Lieferung des Elementes Phosphor spricht den Physikochemiker nur bedingt an: einmal wegen der Ergötzlichkeit der Entdeckungsgeschichte, die ausführlich geschildert und durch ein zeitgenössisches, farbiges Titelbild veranschaulicht ist, und dann wegen der beim „Vorkommen“ aufscheinenden geochemischen Besonderheiten: Die Phosphor-Mineralien der Meteoriten sind mit keinem irdischen verwandt. In den „Kristallchemischen Grundlagen“ (32 Seiten) werden besonders die Diadochie-Beziehungen (Ersetzbarkeit durch Elemente ähnlichen Ionenradius, aber abweichender Wertigkeit) besprochen. Es folgt die kristallographische und geologische Besprechung der Lagerstätten, in denen der Apatit überwiegt, und eine Beschreibung von etwa 450 Phosphor-Mineralien.

G.-M. Schwab, München

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, herausgegeben vom Gmelin-Institut in der Max-Planck-Gesellschaft, Hauptredakteur E. PIETSCH. System Nr. 52: Chrom, Teil C: Koordinations-Verbindungen mit neutralen und innere Komplexe bildenden Liganden. IIL und 431 Seiten mit 31 Abbildungen. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1965. Gebunden DM 408,—.

Zusammen mit den schon erschienenen entsprechenden Lieferungen über *Pt D*, *Co B* und den in Arbeit befindlichen *Ni C* und *Cu BIII* bildet diese die Komplexe von Cr^0 , Cr^I , Cr^{II} , Cr^{III} und Cr^{VI} beschreibende Lieferung eine weitgehende Dokumentation der wichtigsten Metall-Komplexe. Primäres Einteilungsprinzip ist die formale Wertigkeit des Chroms, sekundäres die sog. Grundtypen, die nach der Zahl der einzähligen azidischen und neutralen Liganden oder ihrer mehrzähligen Äquivalente angeordnet sind. Die Cr^{III} -Komplexe nehmen naturgemäß den größten Raum ein. Die elektrostatische Ligandenfeldtheorie wird nicht explicite dargestellt, ihre Anwendungen aber bei den einzelnen Verbindungen stets vermerkt, ebenso auch die Substitutionsreaktionen des Acetylacetonats, die Ausblicke auf eine vertiefte Theorie der Katalyse eröffnen. Die hauptsächlich präparativen Sachverhalte weisen also immer wieder physikalisch-chemisch interessante Gesichtspunkte auf.

G.-M. Schwab, München

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Auflage, herausgegeben vom Gmelin-Institut in der Max-Planck-Gesellschaft, Hauptredakteur ERICH PIETSCH, System Nr. 58: Kobalt, Teil B: Verbindungen, Ergänzungsband, Lieferung II: Komplexverbindungen des 3-wertigen Kobalts. IV, XXXIX und 507 Seiten mit 61 Abbildungen. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1964. Gebunden DM 471,—.

Der Ergänzungsband über die komplexen Verbindungen von Co^{3+} ist eine umfassende Monographie der insbesondere seit 1930 auf diesem Gebiet erzielten Fortschritte. Natürlich ist der Inhalt hauptsächlich für den Anorganiker von Bedeutung. Das Einteilungsprinzip ist die Ladung der Liganden, indem zunächst nur die neutralen Liganden, insbesondere Ammoniak, dann Stoffe mit neutralen und/oder azidischen Liganden und schließlich solche mit innerkomplexer Bindung beschrieben werden, d.h. solche, wo die Liganden gleichzeitig durch neutrale und durch „azidische Gruppen“ an das Zentralatom gebunden sind, z.B. Aminosäuren. Die ein-kernigen gehen jeweils den mehrkernigen Verbindungen voraus. Da Kobalt-Komplexe für viele physikalisch-chemische Sachverhalte als Modellverbindungen dienen — man denke an ihre Rolle in der Bestätigung der Theorie starker Elektrolyte —, ist es gegenüber anorganisch-chemischen Monographien besonders wertvoll, daß hier, der Gmelin-Tradition gemäß, auch die physikalischen Daten aller Verbindungen sorgfältig gesammelt sind. Herausgegriffen seien die Absorptionsspektren, die Molwärmen, Leitfähigkeiten, Dissoziationskonstanten, Hydrolysekonstanten, Bildungsenthalpien, alles soweit vorhanden. *G.-M. Schwab, München*

Bibliografia Polarografica. Von L. JELlici und L. GRIGGIO (1963), Teil I und II, Ergänzungsheft 16: Das Jahr 1963, II und 233 Seiten, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Rom 1965. DM 30,—.

In dieser Lieferung der von SEMERANO begonnenen Literatursammlung werden 1282 Arbeiten, hauptsächlich aus dem Jahre 1963, nachgetragen. Dem Verzeichnis der Arbeiten folgen, dieses Mal im gleichen Bande, ein Autoren- und ein ausführliches Sachregister, das sehr sorgfältig bearbeitet zu sein scheint. Diese Neuerung macht die Sammlung sicherlich noch nützlicher. Auch nicht-polarographische elektrochemische Techniken sind berücksichtigt worden.

G.-M. Schwab, München

Autorenregister von Band 47

- BARNIKOL, W. K. B. und SCHULZ, G. V., Zur Kinetik anionischer Polymerisationsvorgänge. III. Die Polymerisation von Styrol in Tetrahydropyran. 89
- BASUALDO, W. H. und SCHUMACHER, H. J., Die photochemischen Reaktionen von Fluorfluorsulfonat, F_2SO_3 , mit Schwefeltrioxid und Schwefeldioxid im Licht der Wellenlänge 2537 Å. 57
- BERONIUS, P., Kinetic Studies of Moderately Rapid Isotopic Exchange Reactions. Comment on the "Integral Method". 246
- BRUNING, W. H., HENRICI-OLIVÉ, G. und OLIVÉ, S., Über Mono- und Dianionen des Naphthalins. V. EPR-Nachweis von Kontakt-Ionenpaaren bei *Li*-Naphthalid in Tetrahydrofuran. 114
- BÜCHNER, W., siehe MEHL, W. 76
- BUSSE, H. J., siehe SUHRMANN, R. 1
- CANTONE, B., siehe PIGNATARO, S. 106
- CHUN, H.-U., HA, T.-K. und MANN, R., Über die Röntgenabsorptionsspektren einiger Kohlenwasserstoffe. 313
- DÜCKER, K.-H., siehe HAASE, R. 224
- FOFFANI, A., siehe PIGNATARO, S. 106
- FROBEN, F. W., siehe MOHRMANN, H. 257
- GATTI, R., SICRE, J. E. und SCHUMACHER, H. J., Die Kinetik der thermischen Reaktion zwischen *Bis*-Fluorsulfonylperoxid, $F_2S_2O_6$, und Kohlenmonoxid. 323
- GETOFF, N., siehe GÜTLBAUER, F. 299
- GRASSO, F., siehe PIGNATARO, S. 106
- GÜTLBAUER, F. und GETOFF, N., Kinetische Studien bei der strahlenchemischen Carboxylierung von Methanol. 299
- GUNSSER, W., siehe KNAPPWOST, A. 207
- HA, T.-K., siehe CHUN, H.-U. 313
- HAASE, R., SAUERMAN, P.-F. und DÜCKER, K.-H., Leitfähigkeiten konzentrierter Elektrolytlösungen. IV. Halogenwasserstoffsäuren. 224
- HAMMER, H., siehe KÖLBEL, H. 183
- HANNA, M. M., siehe YOUSSEF, A. 42
- HARTMANN, H. und LUCHTERHAND, H., Infrarotspektren an Alkali- und Erdalkalihalogeniden adsorbierter organischer Moleküle. 65
- HENRICI-OLIVÉ, G. und OLIVÉ, S., Über den Lösungsmiteleinfluß bei der Radikalpolymerisation. III. Elektron-Donator-Acceptor-Komplexe zwischen Polymerradikalen und Lösungsmittelmolekülen und ihre Auswirkung auf die Kinetik. 286
- , siehe BRUNING, W. H. 114
- HEUSLER, K. E. und SCHURIG, H., Eine rotierende Doppelringelektrode zur Untersuchung von Zwischenprodukten elektrochemischer Reaktionen. 117
- KATSANOS, N. A.; siehe STAMOULI, M. I. 306
- KAULGUD, M. V., Velocity of Sound in Dilute Electrolyte Solutions. 24
- KNAPPWOST, A., LECHERT, H. und GUNSSER, W., Zur Temperaturabhängigkeit der Molwärme und der magnetischen Suszeptibilität von Fe_2O_3 - Cr_2O_3 -Mischkristallen. 207
- KÖLBEL, H., SCHÖTTLE, E. und HAMMER, H., Zur Wirkung von Alkali-Promotoren auf Eisenkatalysatoren. VIII. Mitteilung: Die Änderung des elektrischen Widerstandes von alkalifreien und alkalisierten Eisenfilmen bei der Chemisorption von Kohlenmonoxid. 183

- KÜNKEL, G., siehe RITSCHL, F. 129
 LECHERT, H., siehe KNAPPWOST, A. 207
 LUCHTERHAND, H., siehe HARTMANN, H. 65
 MANDRÉ, G., siehe SCHWAB, G.-M. 337
 MANN, R., siehe CHUN, H.-U. 313
 MARTIN, H., siehe SEIDEL, W. 348
 MEHL, W. und BÜCHNER, W., Durch elektrochemische Doppelinjektion angeregte Elektrolumineszenz in Anthracen-Kristallen. 76
 MIETZNER, F. G., siehe SEIDEL, W. 348
 MINZL, E., siehe SCHMAHL, N. G. 142, 164, 358
 MOHRMANN, H. und FROBEN, F. W., Radiolyse wäßriger Hexacyanoferrat-Lösungen. 257
 NEUMANN, A. W., siehe SELL, P.-J. 20
 OLIVÉ, S., siehe BRUNING, W. H. 114
 —, siehe HENRICI-OLIVÉ, G. 286
 OLSCHESKI, H. A., TROE, J. und WAGNER, H. Gg., Homogener thermischer Zerfall von Wasserdampf. 383
 PHILLIPS, M. C. and RIDDIFORD, A. C., The Evaluation of Free Surface Energies of Solids from Contact Angle Measurements. 17
 PIGNATARO, S., FOFFANI, A., GRASSO, F., and CANTONE, B., Negative Ions from Metal Carbonyls by Electron Impact. 106
 REISFELD, M. J., *G*-Matrix Elements for a Planar $Z(XY)_2$ Type Molecule. 121
 RIDDIFORD, A. C., siehe PHILLIPS, M. C. 17
 RITSCHL, F. und KÜNKEL, G., Die drei *C*-*N*-Valenzschwingungen in substituierten Dimethylanilinen. 129
 SAUERMAN, P.-F., siehe HAASE, R. 224
 SCHMAHL, N. G. und MINZL, E., Bestimmung von Kupferaktivitäten in *Cu*-*Pt*- und *Cu*-*Au*-Legierungen mit Hilfe oxidischer Zersetzungsdrucke. 164
 — — Ermittlung thermodynamischer Daten von Doppeloxidbildungen aus Gleichgewichtsmessungen. 358
 — — Die Untersuchung der (*CuO*, *PdO*)-Mischkristallbildung und ihre Beteiligung an den Gleichgewichten des Systems *Cu*-*Pd*-*O*. 142
 SCHÖTTLE, E., siehe KÖLBEL, H. 183
 SCHULZ, G. V., siehe BARNIKOL, W. K. R. 89
 SCHUMACHER, H. J., siehe BASUALDO, W. H. 57
 —, siehe GATTI, R. 323
 SCHURIG, H., siehe HEUSLER, K. E. 117
 SCHWAB, G.-M. und MANDRÉ, G., Der Einfluß der Kernsubstitution auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der katalytischen Krackung von Cumolen. 337
 SEIDEL, W., MARTIN, H. und MIETZNER, F. G., Untersuchung der Reaktion zwischen Wasserstoffatomen und Tetrachlorkohlenstoff nach einer Molekularstrahlmethode. 348
 SELL, P.-J. und NEUMANN, A. W., Die Bestimmung von Festkörperoberflächen-spannungen aus Randwinkeln. (Erwiderung auf die Bemerkung von PHILLIPS, M. C., und RIDDIFORD, A. C., S. 17.) 20
 SIRE, J. E., siehe GATTI, R. 323
 STAMOU, M. I. and KATSANOS, N. A., Chemical Effects of the Transformation $^{82m}\text{Br} \xrightarrow{IT} ^{82}\text{Br}$ in Various Liquid Aromatic Compounds. 306
 SUHRMANN, R., BUSSE, H. J. und WEDLER, G., Elektronische Wechselwirkung bei der Zersetzung des Methans an im Ultrahochvakuum aufgedampften Nickelfilmen. 1
 TROE, J., siehe OLSCHESKI, H. A. 383
 WAGNER, H. Gg., siehe OLSCHESKI, H. A. 383
 WEDLER, G., siehe SUHRMANN, R. 1
 WERNER, A., Untersuchungen am System Kupfer-Silber-Schwefel. 267
 YOUSSEF, A. und HANNA, M. M., Thermal Diffusion Column Shape Factors for Polyatomic Gases. 42

TECHNISCH-PHYSIKALISCHE SAMMLUNG

Herausgegeben von R. Sewig, Frankfurt am Main

Band 3

Elektrische Messung nichtelektrischer Größen

H. F. Grave, Heiligenhaus, Bez. Düsseldorf

2., stark bearbeitete und ergänzte Auflage

1965 · 546 Seiten mit 422 Abb. · Leinen 54,— DM

Auf allen Gebieten der Technik und in allen Naturwissenschaften ist es heute üblich, nichtelektrische Größen mit elektrischen Mitteln zu messen. Die erste Auflage dieses Werkes, als einzige zusammenfassende Darstellung dieses ebenso wichtigen wie interessanten Zweiges der Meßtechnik, war bereits kurz nach ihrem Erscheinen vergriffen. In der nun vorliegenden stark überarbeiteten zweiten Auflage wurden die zahlreichen Fortschritte vor allem der elektronischen Technik berücksichtigt. Beibehalten wurden der bewährte Aufbau des Werkes und die einleitende gründliche Untersuchung des Problems der Meßgrößenumformung. An diese schließt sich eine Beschreibung der vielseitigen elektrischen und elektronischen Hilfsmittel an. Den Hauptteil des Buches bilden Darstellungen elektrischer Meßverfahren und Meßeinrichtungen auf den Gebieten der Wärmelehre, der Mechanik und Optik, der Analysentechnik und der Chemie. Sie sind vorwiegend der betrieblichen Meßtechnik entnommen.

Aus dem Inhalt:

Grundlagen — Wichtige Hilfsmittel und Verfahren — Elektrische Messung von Wärmegrößen — Elektrische Messung mechanischer Größen (Länge, Dehnung, Kraft, Spannung, Druck, Drehmoment und mechanische Leistung, Zeit, Drehzahl und Geschwindigkeit, Durchfluß, Beschleunigung und Schwingweg, Dichte, Viskosität) — Elektrische Messung optischer Größen (Beleuchtungsstärke und Belichtungszeit, Reflexion, Absorption und Streuung) — Elektrische Analysen — Elektrische Messung chemischer Größen

**AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
FRANKFURT AM MAIN
CRONSTETTENSTRASSE 6 a**



Grundlagen der Transistortechnik

C. Moerder, Karlsruhe

2., bearbeitete und erweiterte Auflage

1964. XX, 306 Seiten mit 211 Abb., 6 Tafeln und 2 Tabellen, Leinen DM 34,—

Das Werk hat als gründliche Einführung in das komplizierte Gebiet der Transistortechnik in Ingenieur- und Hochschulen sowie bei Ingenieuren und Technikern Eingang gefunden. In die 2., völlig bearbeitete Auflage wurden neu aufgenommen: die Physik und Technologie des AD-, Mesa-, Planartransistors, die Epitaxie, die Güteprüfung von Dioden und Transistoren und die Grenzwertfrage, weiter der Wärmewiderstand und die Theorie und praktische Bemessung der Temperaturkompensation. Sehr wesentlich ist auch die Hinzufügung der Berechnung der Betriebswiderstände und -verstärkungen und der gegengekoppelten und der neutralisierten Stufe. Weiter wurden das Transistorrauschen und seine Messung behandelt. Die „Schaltlehre“ bringt jetzt auch die Berechnung eines 3stufigen, aus Vorstufe, Treiber und Gegentakt-B-Endstufe bestehenden Verstärkers, einer Schwingschaltung und eines abgestimmten Verstärkers. Schließlich ist neu hinzugekommen außer dem Höchsthochfrequenztransistor und seinen Funktionsersatzbildern und Leistungsberechnungen ein ganzes Kapitel über den Impuls- und Schalttransistor, das sich bis auf die logischen Schaltungen und Starkstromsteuerungen erstreckt.

Aus dem Inhalt:

Modellversuche – Graphische Methoden – Transistorphysik – Transistortypen für hohe Frequenzen – Vierpolbehandlung – Messung der Vierpolkonstanten – Schaltungsgrundlagen – Die Technik der Höchsthochfrequenztransistoren – Schalt- und Impulstransistoren

Differential und Integral

P. Lorenzen, Erlangen

1965. VII und 293 Seiten mit 30 Abb., Leinen DM 39,—

Die Bemühungen des 19. Jahrhunderts, die von Newton und Leibniz ausgehende klassische Analysis auf ein rein arithmetisches Fundament zu stellen, haben zu dem gegenwärtig üblichen Aufbau im Sinne von Dedekind und Weierstrass geführt. Man weiß aber mittlerweile, daß die dabei benutzten Hilfsmittel der Cantorschen Mengenlehre weder auf die Arithmetik noch auf die (formale) Logik zurückzuführen sind. Es wird daher allgemein die Cantorsche Mengenlehre als eine axiomatische Theorie für die Analysis benutzt, obwohl man keinen Widerspruchsfreiheitsbeweis dieser Theorie besitzt.

Demgegenüber zeigt dieses Buch, wie die klassische Analysis als eine Erweiterung der Arithmetik konstruktiv zu begründen ist.

Durch konsequente Verwendung alternierender Differentialformen kann das mehrdimensionale Integral rekursiv durch die Stokessche Formel definiert werden. Die Untersuchung Riemannscher Summen und der Transformation mehrdimensionaler Integrale wird dadurch überflüssig.

Aus dem Inhalt:

Grundlagen – Reelle Zahlen – Einstellige Funktionen – Mehrstellige Funktionen – Differentialgeometrie



**AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
FRANKFURT AM MAIN
CRONSTETTENSTRASSE 6a**

Inhalt

<i>Hasso Mohrmann und Friedrich Wilhelm Froben, Radiolyse wäßriger Hexacyanoferrat-Lösungen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1965.)</i>	257
<i>Alfred Werner, Untersuchungen am System Kupfer—Silber—Schwefel. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1965.)</i>	267
<i>G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Über den Lösungsmiteleinfluß bei der Radikalpolymerisation. III. Elektron-Donator-Acceptor-Komplexe zwischen Polymerradikalen und Lösungsmittelmolekülen und ihre Auswirkung auf die Kinetik. (Eingegangen am 27. August 1965.)</i>	286
<i>F. Güllbauer und N. Getoff, Kinetische Studien bei der strahlenchemischen Carboxylierung von Methanol. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. August 1965.)</i>	299
<i>Maria I. Stamouli und Nicholas A. Katsanos, Chemical Effects of the Transformation $^{82m}\text{Br} \xrightarrow{IT} ^{82}\text{Br}$ in Various Liquid Aromatic Compounds. (Received August 23, 1965.)</i>	306
<i>Hans-Ulrich Chun, Tae-Kju Ha und Reinhard Mann, Über die Röntgenabsorptionsspektren einiger Kohlenwasserstoffe. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1965.)</i>	313
<i>R. Gatti, J. E. Sicre und H. J. Schumacher, Die Kinetik der thermischen Reaktion zwischen Bis-Fluorsulfurylperoxid, $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_6$, und Kohlenmonoxid. (Eingegangen am 6. September 1965.)</i>	323
<i>Georg-Maria Schwab und Georg Mandré, Der Einfluß der Kernsubstitution auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der katalytischen Krackung von Cumolen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1965.)</i>	337
<i>W. Seidel, H. Martin und F. G. Mietzner, Untersuchung der Reaktion zwischen Wasserstoffatomen und Tetrachlorkohlenstoff nach einer Molekularstrahlmethode. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. September 1965.)</i>	348
<i>Norbert G. Schmahl und Erich Minzl, Ermittlung thermodynamischer Daten von Doppeloxiddbildungen aus Gleichgewichtsmessungen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 17. September 1965.)</i>	358
<i>H. A. Olschewski, J. Troe und H. Gg. Wagner, Homogener thermischer Zerfall von Wasserdampf. Mit 1 Abbildung. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 5. August 1965.)</i>	383

Buchbesprechungen

<i>R. Brdička, Grundlagen der Physikalischen Chemie</i>	387
<i>J. Junkes and E. W. Salpeter, Spectrum of thorium from 9400 to 2000 Å.</i>	388
<i>P. O. Löwdin und B. Pullman, Molecular Orbitals in Chemistry Physics and Biology. A tribute to R. S. MULLIKEN</i>	388
<i>Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Auflage</i>	389
System Nr. 16: Phosphor, Teil A.	389
System Nr. 52: Chrom, Teil C	389
System Nr. 58: Kobalt, Teil B.	390
<i>L. Jellici und L. Griggio, Bibliografia Polarografica, Teil I und II, Ergänzungsheft 16</i>	390
<i>Autorenregister von Band 47</i>	391

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten

- E. Cremer, Th. Kraus und F. Ehrler*, Über die Anwendung von Interferenzfilteraufnahmen beim Studium gaskinetischer Probleme. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Oktober 1965.)
- E. Lakatos und K. H. Lieser*, Bestimmung der Selbstdiffusion von Chloridionen in Silber-Chlorid-Einkristallen; Methode der „Ablösung in Schritten“. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. November 1965.)
- E. Lakatos und K. H. Lieser*, Bestimmung der Selbstdiffusion von Jodidionen in Silberjodid-Einkristallen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 18. November 1965.)
- E. Eisenmann und W. Jaenicke*, Transport und Phasengrenzreaktionen von Defektelektronen in Silberbromid. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1965.)
- Tamotsu Kondow und Kenzi Tamaru*, Kinetic Study of the Gas-Solid-Reaction: $\text{LiCl} \cdot 4\text{NH}_3 = \text{LiCl} \cdot 3\text{NH}_3 + \text{NH}_3$. With 4 figures. (Received November 21, 1965.)
- Vinicio Galasso, Adriano Bigotto and Giancarlo De Alti*, Normal Vibrations and Thermodynamic properties of GeH_3CN , Ge_2H_6 and GeH_3CH_3 . (Received November 25, 1965.)
- Volkmar Leute*, Das Wolframtrioxid und seine Reaktion mit den Oxiden zweiwertiger Metalle I; Phasenumwandlung und Zwillingsstruktur des Wolframtrioxids. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Dezember 1965.)
- Volkmar Leute*, Das Wolframtrioxid und seine Reaktion mit den Oxiden zweiwertiger Metalle II; Die Reaktion $\text{CuO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{CuWO}_4$. Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Dezember 1965.)
- S. Pignataro, A. Foffani, G. Innorta und G. Distefano*, Molecular structural effects on the ionization potentials for metasubstituted aromatic compounds and for compounds of the type $\text{X} - \text{CH}_2 - \text{R}$. With 2 figures. (Received December 6, 1965.)
- S. P. Moulík and D. K. Mullick*, On the kinetics of polymerisation of vanadic acid and its complexes with ortho-phosphoric acid. With 5 figures. (Received December 8, 1965.)
- Gerhard Ertl*, Kinetik des Zerfalls von $\text{N}_2 - \text{O}$ an Germanium-Spaltflächen. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Dezember 1965.)
- H. G. Kuball und K. Henschel*, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe von Tetracyanäthylen mit optisch aktiven Ketonen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1965.)
- G. Kortüm und W. Braun*, Reflexionsmessungen an adsorbierten Molekülverbindungen, III. Relatives und absolutes Reflexionsvermögen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1965.)
- Gerhart Zintl*, Untersuchungen über das Metalldefizit in den Systemen Kobaltoxid-Magnesiumoxid und Kobaltoxid-Nickeloxid. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1965.)